



Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dopées avec des actinides

E. Du Fou de Kerdaniel

► To cite this version:

E. Du Fou de Kerdaniel. Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dopées avec des actinides. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT: . tel-00461992

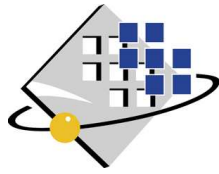
HAL Id: tel-00461992

<https://theses.hal.science/tel-00461992>

Submitted on 8 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

PAR

Erwan du FOU de Kerdaniel

**Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides
monazite / brabantite dopées avec des actinides**

Soutenue le 11 décembre 2007

**M. Francis ABRAHAM (rapporteur)
M. Nicolas DACHEUX
M. Xavier DESCHANELS
M. Philippe LE COUSTUMER (rapporteur)
M. Eric SIMONI
Mme. Nelly TOULHOAT**

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| <i>I.1 Rappels bibliographiques sur les différentes matrices</i> | 5 |
| <i>I.1.1. La zirconolite</i> | 6 |
| <i>I.1.2. Les matrices phosphatées</i> | 8 |
| I.1.2.1. Le Phosphate Diphosphate de Thorium (β-PDT) | 8 |
| I.1.2.2. La solution solide de monazite / brabantite : $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{M}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$ | 16 |
| I.1.2.3. Les britholites | 25 |
| <i>I.2. Rappels concernant la dissolution de matériaux céramiques</i> | 31 |
| <i>II.2.1. Théories relatives à la dissolution de matériaux</i> | 31 |
| II.2.1.1. Théorie de l'état de transition appliquée aux réactions de surfaces | 31 |
| II.2.1.2. Théorie basée sur la chimie de coordination | 33 |
| II.2.1.3. Théorie combinant l'état de transition et la chimie de coordination | 34 |
| II.2.1.4. Approche expérimentale développée par A.C. Lasaga | 35 |
| <i>II.2.2. Grandeurs et expressions utilisées au cours de ce travail</i> | 36 |
| II.2.2.1. Expression de la vitesse de dissolution normalisée d'un matériau | 36 |
| <i>II.2.2.1.1. Influence de la surface de contact entre le solide et la solution</i> | 38 |
| II.2.2.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution normalisée | 39 |
| II.2.2.3. Influence du pH sur la vitesse de dissolution normalisée | 40 |
| II.2.2.4. Influence des espèces présentes en solution sur la vitesse de dissolution normalisée | 42 |

| | |
|---|----|
| <i>II.2.3. Contrôle des concentrations élémentaires par la précipitation de phases secondaires en conditions saturantes.....</i> | 43 |
| II.2.3.1. Définition du produit de solubilité..... | 43 |
| II.2.3.2. Détermination expérimentale du produit de solubilité..... | 44 |
| <i>II.2.3.2.1. Approche par sur-saturation.....</i> | 44 |
| <i>II.2.3.2.2. Approche par sous-saturation.....</i> | 44 |
| <i>II. préparation et caractérisation d'échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite.....</i> | 53 |
| <i>II.1. Préparation et caractérisation d'échantillons de britholites.....</i> | 53 |
| II.1.1. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X (DRX)..... | 53 |
| II.1.2. Caractérisation des échantillons frittés par Microscopie Electronique à balayage (MEB) ou MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE)..... | 55 |
| II.1.3. Caractérisation des échantillons frittés par spectroscopie μ-Raman..... | 57 |
| <i>II.2. Préparation et caractérisation d'échantillons de solutions solides de monazite / brabantites par voie sèche.....</i> | 59 |
| II.2.1. Caractérisation des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite par DRX..... | 60 |
| II.2.2. Caractérisation par MEB et MASE..... | 64 |
| II.2.3. Caractérisation de échantillons de solutions solides monazite / brabantite par spectroscopie μ-Raman..... | 66 |
| <i>II.3. Préparation d'échantillons de monazites par voie humide.....</i> | 68 |
| <i>III. Etude de la durabilité chimique des britholites et des solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation.....</i> | 75 |

| | |
|---|-----|
| III.1. Expériences de dissolution en conditions “statiques” | 76 |
| III.2. Expériences de dissolution en conditions “dynamiques” | 77 |
| III.3. Résultats relatifs à la dissolution d'échantillons frittés de britholites contenant des actinides | 78 |
| III.3.1. Résultats expérimentaux obtenus en conditions “statiques” | 78 |
| III.3.2. Résultats expérimentaux obtenus en conditions “dynamiques” .. | 80 |
| III.4. Résultats relatifs à la dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides | 90 |
| III.4.1. Résultats obtenus en conditions “statiques” | 90 |
| III. 4.1.1. Résultats obtenus lors de la dissolution de monazite $LnPO_4$ | 90 |
| III.4.1.2. Résultats obtenus lors de la dissolution de solution solides de monazite / brabantite $Ln_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$ | 91 |
| III.4.2. Résultats obtenus en conditions “dynamiques” | 96 |
| IV. Etude de la durabilité chimique des britholites et des solutions solides monazite / brabantite en conditions proches de la saturation – Etude des phases néoformées (approche par sous – saturation) | 105 |
| IV.1. Etude des échantillons frittés de britholites – Th | 105 |
| IV.1.1. Etude des échantillons frittés de britholites – Th | 106 |
| IV.1.1.1.Observations d'échantillons lixiviés par MEB..... | 106 |
| IV.1.1.2.Caractérisation des phases néoformées par MASE..... | 109 |
| IV.1.1.3.Caractérisation de phases néoformées par spectroscopie μ -Raman..... | 113 |
| IV.1.1.4.Caractérisation des phases néoformées par DRX..... | 119 |
| IV.1.1.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)..... | 121 |

| | |
|---|----------------|
| IV.1.2. Dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U)..... | 126 |
| <i>IV.1.2.1. Caractérisation des échantillons lixiviés par MEB.....</i> | <i>126</i> |
| <i>IV.1.2.2. Caractérisation des échantillons lixiviés par MASE.....</i> | <i>128</i> |
| <i>IV.1.2.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie μ-Raman.....</i> | <i>130</i> |
| <i>IV.1.2.4. Caractérisation des échantillons altérés par DRX.....</i> | <i>131</i> |
| <i>IV.1.2.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....</i> | <i>132</i> |
| IV.2. Dissolution d'échantillons densifiés de solutions solides de monazite / brabantite..... | 135 |
| IV.2.1. Etude de la dissolution d'échantillons à base de thorium..... | 135 |
| <i>IV.2.1.1. Caractérisation des échantillons lixiviés par MEB.....</i> | <i>135</i> |
| <i>IV.2.1.2. Caractérisation des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite lixiviés par MASE.....</i> | <i>137</i> |
| <i>IV.2.1.3. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie μ-Raman.....</i> | <i>139</i> |
| <i>IV.2.1.4. Caractérisation des phases néoformées par DRX.....</i> | <i>141</i> |
| <i>IV.2.1.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....</i> | <i>142</i> |
| IV.2.2. Dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et d'uranium..... | 144 |
| <i>IV.2.2.1. Observations par MEB d'échantillons de monazite / brabantite à base de thorium et d'uranium</i> | <i>145</i> |
| <i>IV.2.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE.....</i> | <i>147</i> |
| <i>IV.2.2.3. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie μ-Raman.....</i> | <i>148</i> |
| <i>IV.2.2.4. Caractérisation des phases néoformées par DRX.....</i> | <i>148</i> |
| <i>IV.2.2.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....</i> | <i>149</i> |

| | |
|--|-----|
| <i>V. Etude de la durabilité chimique des britholites et des solutions solides monazite / brabantite en conditions proches de la saturation – Etude des phases néoformées (approche par sur – saturation).....</i> | 153 |
| <i>V.1. Description du protocole expérimental utilisé</i> | 153 |
| V.1.1. Préparation d'échantillons de formulation générale $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$..... | 153 |
| V.1.2. Etude de la stabilité des solides de formulation générale $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$..... | 153 |
| <i>V.2. Caractérisation d'échantillons de formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$.....</i> | 154 |
| V.2.1. Caractérisation des échantillons par MEB et par MASE..... | 154 |
| V.2.2. Caractérisation des échantillons de $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ par spectroscopie μ-Raman..... | 155 |
| V.2.3. Caractérisation des échantillons de $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ par DRX..... | 156 |
| V.3. Préparation et caractérisation d'un échantillon de formulation $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Th}_{0,2}\text{PO}_4$, n H_2O..... | 158 |
| V.3.1. Résultats obtenus par MASE..... | 158 |
| V.3.2. Caractérisation de l'échantillon de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$ par DRX..... | 159 |
| V.4. Stabilité thermodynamique des solides de formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$..... | 161 |
| V.4.1. Stabilité thermodynamique de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 161 |
| <i>V.4.1.1. Résultats obtenus par MASE et par DRX.....</i> | 161 |
| V.4.2. Stabilité thermodynamique de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$..... | 164 |

| | |
|---|-----|
| V.5. Préparation de solides de composition générale $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ | 165 |
| V.5.1. Résultats obtenus par MASE | 166 |
| V.5.2. Caractérisation par DRX | 167 |
| V.6. Proposition de mécanismes de dissolution pour les échantillons de britholite et de solutions solides de monazite / brabantite | 169 |
| CONCLUSION | 173 |
| ANNEXES | 179 |
| A.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons | 179 |
| A.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons | 180 |
| A.3. Techniques relevant de la dissolution des échantillons | 180 |
| A.4 Etude de la dissolution d'échantillon de monazites dans des conditions proches de la saturation : approche par sous-saturation | 183 |
| <i>A.4.1. Observations des échantillons de monazites par MEB</i> | 183 |
| <i>A.4.2. Résultats obtenus par MASE</i> | 184 |
| <i>A.4.3. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie μ-Raman</i> | 185 |
| A.5. Evolution des phosphates d'ions terre rare synthétiques | 188 |
| <i>A.5. Evolution des phosphates d'ions terre rare synthétiques</i> | 188 |
| <i>A.5.2. Résultats obtenus par MASE</i> | 189 |
| <i>A.5.3. Caractérisation par DRX</i> | 190 |
| A.6. Spectres μ-Raman enregistrés sur divers échantillons de monazite / brabantite | 193 |
| A.7. Evolution de pertes de masses normalisées $N_L(i)$ relevées pour divers échantillons de solutions solides de monazite / brabantite | 194 |

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

| | | |
|--------------------|--|----|
| Tableau I.1 | Variation des paramètres de maille des solutions solides β -PDTAn(IV) en fonction du taux de substitution du thorium par un autre actinide tétravalent. | 10 |
| Tableau I.2 | Taux maximum d'incorporation des actinides tétravalents dans le β -PDT calculés et obtenus expérimentalement | 13 |
| Tableau I.3 | Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des solutions solides β -PDTAn(IV) relevées en milieu acide | 14 |
| Tableau I.4 | Produits de solubilité des phases néoformées mises en évidence lors de la dissolution d'échantillons de β -PDT et ou de solutions solides de β -PDTAn ^{IV} | 15 |
| Tableau I.5 | Variation des paramètres de maille d'échantillons de $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ en fonction du rayon cationique moyen | 19 |
| Tableau I.6 | Paramètres de maille des principaux composés à base d'actinides de structure monazitique répertoriés dans la littérature | 22 |
| Tableau I.7 | Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+} , U^{4+} et UO_2^{2+} par les ions nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et hydrogénophosphate..... | 42 |

CHAPITRE 2

| | | |
|---------------------|--|----|
| Tableau II.1 | Résultats d'affinement des paramètres de maille obtenus dans le cas d'échantillons de britholites – Th et britholites – (Th,U) calcinés pendant 6 ou 12 heures de calcination à 1390°C..... | 55 |
| Tableau II.2 | Résultats de MASE obtenus pour les échantillons de britholites – Th et de britholites – (Th,U) calcinés à 1390°C pendant 12 heures..... | 57 |
| Tableau II.3 | Attribution des bandes de vibration observées dans le cas des échantillons frittés de britholites – Th et de britholites – (Th,U) calcinés à 1390°C pendant 12 heures..... | 58 |
| Tableau II.4 | Résultats d'affinement des paramètres de maille pour plusieurs solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides..... | 62 |
| Tableau II.5 | Paramètres de maille de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$, de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ | 64 |
| Tableau II.6 | Résultats de MASE obtenus pour des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$, de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ traités à 1300°C pendant 10 heures..... | 65 |
| Tableau II.7 | Résultats de MASE obtenus pour des échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$, de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ et $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ traités à 1300°C pendant 10 heures..... | 66 |
| Tableau II.8 | Indexation des bandes de vibration observées sur les spectres μ -Raman des solutions solides de monazite / brabantite..... | 68 |

| | | |
|---------------------|--|----|
| Tableau II.9 | Résultats d'affinement des paramètres de maille obtenus pour CePO_4 (monazite) et NdPO_4 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane)..... | 70 |
|---------------------|--|----|

| | | |
|----------------------|--|----|
| Tableau II.10 | Résultats de MASE obtenus pour des échantillons de LaPO_4 et de NdPO_4 après traitement thermique sous charge ($T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 15\text{-}30 \text{ MPa}$)..... | 71 |
|----------------------|--|----|

CHAPITRE 3

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Tableau III.1 | Vitesses de dissolution normalisées déterminées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th lixiviés dans HNO_3 10^{-1} M , HNO_3 10^{-2} M ou HNO_3 10^{-3} M | 81 |
| Tableau III.2 | Vitesses de dissolution normalisées déterminées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M | 84 |
| Tableau III.3 | Taux de lixiviation normalisés obtenus lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C dans HNO_3 , HCl et H_2SO_4 (10^{-3} M)..... | 85 |
| Tableau III.4 | Taux de lixiviation normalisés pour plusieurs échantillons de monazites lixiviées à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M | 91 |
| Tableau III.5 | Taux de lixiviation normalisés pour différentes compositions de brabantites lixiviées à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M ou HNO_3 10^{-4} M | 93 |
| Tableau III.6 | Taux de lixiviation normalisés obtenus pour différentes compositions d'échantillons de monazite / brabantite lixiviées dans HNO_3 et H_2SO_4 à plusieurs pH et diverses températures..... | 95 |
| Tableau III.7 | Taux de lixiviation normalisés et valeurs de k_T' obtenus lors de la dissolution de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ lixivié dans HNO_3 à 70°C et à différentes valeurs de pH..... | 97 |
| Tableau III.8 | Taux de lixiviation normalisés des brabantites $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-x}\text{U}_x\text{PO}_4$ en milieu nitrique | 101 |
| Tableau III.9 | Ordres partiels par rapport aux protons n_H , constantes de vitesse apparentes à $\text{pH} = 0$ et vitesses de dissolution normalisées extrapolées à $\text{pH} = 7$ pour différentes compositions d'échantillons de brabantites..... | 101 |

CHAPITRE 4

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Tableau IV.1 | Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M | 110 |
| Tableau IV.2 | Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 90°C dans HNO_3 1 M | 111 |
| Tableau IV.3 | Tableau IV.3. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 70°C dans HCl 10^{-1} M , HCl 10^{-2} M et HCl 10^{-3} M pendant 2 mois.... | 112 |
| Tableau IV.4 | Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 70°C dans H_2SO_4 10^{-1} M et H_2SO_4 10^{-4} M pendant 2 mois..... | 113 |

| | | |
|----------------------|--|-----|
| Tableau IV.5 | Attribution des bandes de vibration (en cm^{-1}) observées sur les spectres μ -Raman de la britholite – Th ($T = 1390^\circ\text{C}$; 12 heures) de la monazite NdPO_4 et de la rhabdophane $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (obtenues par précipitation respectivement à 180°C et 150°C après 15 jours)..... | 114 |
| Tableau IV.6 | Attribution des bandes de vibration relevées sur le spectre μ -Raman d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 1 M. | 116 |
| Tableau IV.7 | Attribution des bandes de vibration relevées sur les spectres μ -Raman des échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M dans des conditions statique et dynamique..... | 118 |
| Tableau IV.8 | Energies de liaison des orbitales P2p, O1s et $\text{Th}4f_{7/2}$ d'échantillons de britholites – Th saine et lixiviée dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C (énergies de liaisons fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV)..... | 124 |
| Tableau IV.9 | Tableau IV.9. Phases observées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th dans HNO_3 , HCl ou H_2SO_4 | 125 |
| Tableau IV.10 | Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) lixiviés dans HNO_3 10^{-1} M à 50°C , 70°C ou 90°C | 129 |
| Tableau IV.11 | Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) dans HCl 10^{-1} M à 50°C , 70°C ou 90°C | 130 |
| Tableau IV.12 | Energies de liaison des orbitales P2p, O1s, $\text{Th}4f_{7/2}$ et $\text{U}4f_{7/2}$ d'échantillons de britholites – (Th,U) sain et lixivié à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (énergies de liaisons fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV)..... | 133 |
| Tableau IV.13 | Phases précipitées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) dans HNO_3 , HCl et H_2SO_4 | 134 |
| Tableau IV.14 | Résultats obtenus par MASE pour des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C en milieu nitrique. | 138 |
| Tableau IV.15 | Résultats obtenus par MASE pour des échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C en milieu nitrique..... | 138 |
| Tableau IV.16 | Résultats obtenus par MASE pour des échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 70°C dans HCl 10^{-1} M ou H_2SO_4 10^{-1} M..... | 139 |
| Tableau IV.17 | Attribution des bandes de vibration relevées sur les spectres μ -Raman des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M ou HNO_3 1 M. | 140 |
| Tableau IV.18 | Energies de liaison des orbitales P2p, O1s, $\text{Th}4f_{7/2}$ et $\text{U}4f_{7/2}$ des solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et/ou d'uranium saines et lixiviées dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C (énergies de liaisons fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV)..... | 143 |

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Tableau IV.19 | Résultats obtenus par MASE sur des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et HNO_3 1 M et à 70°C dans HCl 10^{-1} M et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M..... | 147 |
| Tableau IV.20 | Résultats obtenus par MASE sur des échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et HNO_3 1 M ou dans HCl 10^{-1} M. | 148 |
| Tableau IV.21 | Energies de liaison des orbitales P2p, O1s, Th4f _{7/2} et U4f _{7/2} des solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et/ou d'uranium saines et lixiviées dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C (toutes les énergies de liaisons sont fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV)..... | 150 |

CHAPITRE 5

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Tableau V.1 | Résultats obtenus par MASE sur des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, n H_2O préparés par précipitation à 90°C et à 150°C..... | 155 |
| Tableau V.2 | Attribution des bandes de vibration relevées sur les spectres μ -Raman de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ précipité à 150°C par rapport à celles relevées pour NdPO_4 , $\frac{1}{2}$ H_2O et NdPO_4 | 156 |
| Tableau V.3 | Résultats d'affinement des paramètres de maille obtenus pour les échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ préparés à 90°C et à 150°C..... | 157 |
| Tableau V.4 | Résultats obtenus par MASE pour un échantillon de $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Th}_{0,2}\text{PO}_4$ précipité à 150°C..... | 159 |
| Tableau V.5 | Résultats d'affinement de paramètres obtenus pour $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$ précipité à 150°C pendant 1 heure. | 159 |
| Tableau V.6 | Résultats obtenus par MASE lors de l'étude de l'évolution de la composition de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O | 162 |
| Tableau V.7 | Résultats d'affinement des paramètres de maille pour des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ précipités à 150°C pendant 1, 6, 27 jours et 2 mois. | 163 |
| Tableau V.8 | Résultats obtenus par MASE pour $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O et $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O précipités à 150°C pendant 24 heures. | 166 |
| Tableau V.9 | Résultats obtenus par MASE pour $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O et $\text{Er}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O précipités à 150°C pendant 24 heures. | 166 |

Liste des figures

CHAPITRE 1

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figure I.1 | Projection selon l'axe b de la structure cristalline de la zirconolite 2M..... | 6 |
| Figure I.2 | Représentation de la structure du β -PDT selon l'axe a (a) et du polyèdre de coordination du thorium dans le β -PDT (b)..... | 9 |
| Figure I.3 | Représentation des différentes voies examinées pour la synthèse du β -PDT..... | 10 |
| Figure I.4 | Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure de la monazite (a). Représentation de la structure de la monazite selon l'axe c (b)..... | 17 |
| Figure I.5 | Variation du volume de maille en fonction du rayon ionique moyen pour plusieurs solutions solides de brabantite $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 0,5$) (■) et de monazite / brabantite $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$ et $y = x/5$) (○)..... | 23 |
| Figure I.6 | Projection de la structure de la fluoroapatite selon l'axe c..... | 26 |
| Figure I.7 | Evolution de la perte de masse d'un matériau peu soluble lors d'une expérience de dissolution..... | 39 |
| Figure I.8 | Evolution de la concentration d'un élément i (constitutif d'un composé) en solution lors de la formation d'un précipité à travers une approche par sursaturation (a) et sous-saturation (b)..... | 44 |

CHAPITRE 2

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figure II.1 | Diagrammes DRX d'échantillons de britholites - Th obtenus après 6 heures (A) ou 12 heures (B) de calcination à 1390°C et de britholites - (Th,U) préparés après 6 heures (C) ou 12 heures (D) de calcination à 1390°C. Raies DRX associées à l'uranate de calcium $\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$ (x) et du support (*)..... | 54 |
| Figure II.2 | Figure II.2. Observation par MEB d'échantillons frittés de britholites - Th (cœur (A) et surface (B)) et de britholites-(Th,U) (surface (C et D)) obtenus après 12 heures de traitement thermique à 1390°C..... | 56 |
| Figure II.3 | Spectres μ -Raman d'échantillons de britholites - Th (A) et de britholites - (Th,U) (B) calcinées à 1390°C pendant 12 heures | 58 |
| Figure II.4 | Diagrammes DRX d'échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ (A) et de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ (B) calcinés à 900°C pendant 8 heures ou à 1300°C pendant 10 heures. Raies DRX caractéristiques de ThO_2 (x) et de $\alpha\text{-Th}_{1-x}\text{U}_x\text{P}_2\text{O}_7$ (*)..... | 61 |
| Figure II.5 | Diagramme DRX enregistré dans le cas d'un échantillon de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ calcinée à 1300°C pendant 10 heures..... | 62 |
| Figure II.6 | Diagrammes DRX d'un échantillon de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ obtenus après calcination à 900°C pendant 8 heures (A) ou à 1300°C pendant 10 heures (B)..... | 63 |

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure II.7 | Diagrammes DRX d'échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ (A) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ (B) obtenus après calcination à 1300°C pendant 10 heures..... | 63 |
| Figure II.8 | Observations réalisées par MEB d'échantillons frittés de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (face de rupture) (A) , de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (face de rupture) (B) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ (surface polie) (C) calcinés à 1300°C pendant 10 heures..... | 65 |
| Figure II.9 | Spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ (A) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (B) traités à 1300°C pendant 10 heures..... | 67 |
| Figure II.10 | Spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ (A), de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ (B) et de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,2}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ (C) traités à 1300°C pendant 10 heures..... | 67 |
| Figure II.11 | Représentation des structures des phosphate d'ions lanthanide précipités en fonction du rayon ionique moyen des cations au sein du solide et de la température de calcination (● : monazite ; ◆ : rhabdophane ; ■ : mélange rhabdophane – monazite)..... | 69 |
| Figure II.12 | Diagrammes DRX enregistrés pour des échantillons de monazite CePO_4 (A) et de rhabdophane $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (B) précipités à 120°C pendant 15 jours. | 70 |
| Figure II.13 | Diagramme DRX enregistré dans le cas d'un échantillon fritté de LaPO_4 calciné à 1500°C pendant 10 heures..... | 71 |
| Figure II.14 | Observation par MEB de la surface d'un échantillon de monazite NdPO_4 préparé après traitement thermique à 1100°C sous charge ($P = 15 \text{ Mpa}$) ($d_{\text{app.}}/d_{\text{calc.}} = 98\%$). | 72 |

CHAPITRE 3

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figure III.1 | Photographie représentant l'un des dispositifs expérimentaux associés aux tests de dissolution menés en conditions dites "statiques" (faible renouvellement du lixiviat)..... | 75 |
| Figure III.2 | Représentation d'un réacteur de dissolution utilisé dans le cadre des expériences menées dans des conditions de fort renouvellement (A) et photographie du dispositif expérimental employé au cours de ce travail (B)..... | 76 |
| Figure III.3 | Evolutions des pertes de masse normalisées, N_L (i), fréquemment observées en conditions dites "statiques" (A) et "dynamiques" (B)..... | 77 |
| Figure III.4 | Evolution des pertes de masses normalisées N_L (Th) (■) et N_L (Nd) (●) relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 90°C dans $\text{HNO}_3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ | 79 |
| Figure III.5 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (U) (■) et N_L (Nd) (●) relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans $\text{HNO}_3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ | 79 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure III.6 | Evolutions des pertes de masse normalisées cumulées (N_L (Ca) (■) et N_L (P) (●)) obtenues lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th : HNO_3 10^{-1}M et $T = 25^\circ\text{C}$ (A) ; HNO_3 10^{-2}M (B) et $T = 50^\circ\text{C}$ et HNO_3 10^{-3}M et $T = 50^\circ\text{C}$ (C) ; HNO_3 10^{-2}M et $T = 70^\circ\text{C}$ (D) ; HNO_3 10^{-2}M (E) et $T = 90^\circ\text{C}$ et HNO_3 10^{-3}M et $T = 90^\circ\text{C}$ (F)..... | 82 |
| Figure III.7 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (P) (■), N_L (Th) (●), N_L (Ca) (▼) et N_L (U) (▲) (A) et de N_L (Th) (■) et N_L (U) (●) (échelle dilatée) lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (B)... | 84 |
| Figure III.8 | Variation de la perte normalisée $N_L(\text{U})$ en fonction de la racine carrée du temps relevée lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M | 85 |
| Figure III.9 | Evolution des pertes normalisées $N_L(\text{Th})$ (●), N_L (U) (▲), N_L (P) (■) et N_L (Ca) (▼) obtenues lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C et à $\text{pH} = 3$ dans HNO_3 (A), HCl (B) et dans H_2SO_4 10^{-3}M (C). | 86 |
| Figure III.10 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (U) en fonction de la racine carrée du temps relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviées dans HNO_3 (A) et H_2SO_4 (B) à 70°C (10^{-3}M)..... | 88 |
| Figure III.11 | Evolution des pertes de masse normalisées lors de la dissolution de LnPO_4 , (N_L (La) (■), N_L (Nd) (●), N_L (Eu) (▲), N_L (Gd) (▼) et N_L (Ce) (◆) à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M | 90 |
| Figure III.12 | Evolution des pertes de masse normalisées relevées lors de la dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (N_L (Th) (■), N_L (U) (●)) à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et variation de la perte de masse normalisée $N_L(\text{U})$ (■) en fonction de la racine carrée du temps (B). | 92 |
| Figure III.13 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (U) relevées lors de la dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ (B) à 90°C dans HNO_3 10^{-4}M | 92 |
| Figure III.14 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (Th) (■) et N_L (La) (●) obtenues lors de la dissolution de $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ (A) à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M .. | 94 |
| Figure III.15 | Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ (■), $N_L(\text{La})$ (●), $N_L(\text{Eu})$ (▲) observées lors de la dissolution de $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et variations de N_L (U) (■) et N_L (Eu) (●) en fonction de la racine carrée du temps (B)..... | 94 |
| Figure III.16 | Evolution des pertes de masse normalisées ($N_L(\text{Th})$ (■), $N_L(\text{Eu})$ (●) et N_L (La) (▲)) obtenues lors de la dissolution de $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ dans H_2SO_4 10^{-1}M à 70°C | 95 |
| Figure III.17 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (U) obtenues lors de la dissolution de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ à 70°C dans HNO_3 10^{-1}M (A), HNO_3 10^{-2}M (B), HNO_3 10^{-3}M (C) et HNO_3 10^{-4}M (D)..... | 98 |

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Figure III.18 | Evolution de la perte de masse normalisée N_L (Th) lors de la dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M | 99 |
| Figure III.19 | Evolution des pertes de masse normalisées N_L (U) lors de la dissolution d'échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,3}\text{U}_{0,2}\text{PO}_4$ à 70°C (A), de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ à 70°C (B), de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,2}\text{U}_{0,3}\text{PO}_4$ à 70°C (C) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,4}\text{PO}_4$ (B) dans HNO_3 10^{-1}M | 100 |

CHAPITRE 4

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Figure IV.1 | Observation de pastilles de britholites – (Th,U) saine (A) et lixiviée à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M pendant 1 semaine (B)..... | 105 |
| Figure IV.2 | Observations par MEB d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 70°C pendant 3 mois dans HNO_3 10^{-4} M (A, B), à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M pendant 2 semaines (C, D) et 1 mois (E) et à 90°C pendant deux semaines dans HNO_3 1 M (F)..... | 107 |
| Figure IV.3 | Observations par MEB d'échantillons frittés de britholites – Th lixiviés à 70°C dans HCl 10^{-1}M pendant 3 semaines..... | 108 |
| Figure IV.4 | Observations par MEB d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 70°C dans H_2SO_4 10^{-1} M pendant 3 semaines..... | 109 |
| Figure IV.5 | Spectres μ -Raman enregistrés sur le phosphate de néodyme préparé par voie humide à 150°C (rhabdophane (A)) et à 180°C (monazite (B))..... | 114 |
| Figure IV.6 | Comparaison des spectres μ -Raman enregistrés sur des échantillons de NdPO_4 , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (A) et NdPO_4 (C), de britholites – Th non lixivié (B) et lixivié à 90°C dans HNO_3 1 M (D)..... | 114 |
| Figure IV.7 | Spectres μ -Raman enregistrés sur des échantillons de britholite – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M en conditions statiques (A : phase néoformée et B : britholite initiale) ou dynamiques (C : phase néoformée et D : britholite initiale)..... | 117 |
| Figure IV.8 | Spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de britholites – Th lixiviés à 70°C dans H_2SO_4 10^{-1} M en conditions de faible renouvellement : phase néoformée (A) et phase britholite résiduelle (B)..... | 119 |
| Figure IV.9 | . Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur des échantillons de britholites – Th lixiviés en conditions “statiques” à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (A) et dans HNO_3 1 M (B). | 120 |
| Figure IV.10 | Variation du volume de maille de divers phosphates d'ions terre rare de structure rhabdophane et de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (phase néoformée $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (●) ; données reportées dans la littérature pour les phosphates d'ions terre rare (■))..... | 121 |
| Figure IV.11 | Spectres XPS des orbitales $\text{Th}4f_{7/2}$, $\text{Th}4f_{5/2}$, $\text{Ca}2p_{3/2}$ et $\text{Ca}2p_{1/2}$ enregistrés sur des échantillons de britholites – Th non altéré (A) et altéré à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (B)..... | 122 |

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Figure IV.12 | Spectres XPS des orbitales O1s enregistrés sur des échantillons de britholites – Th altérés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A) et non altérés (B)..... | 123 |
| Figure IV.13 | Spectres XPS des orbitales Nd3d _{3/2} et Nd3d _{5/2} enregistrés pour des échantillons de britholites – Th altérés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A) et pour Nd _{0,8} Ca _{0,1} Th _{0,1} PO ₄ (B)..... | 123 |
| Figure IV.14 | Observations par MEB d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A et B) et à 90°C (C : cœur et D : surface) dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M..... | 127 |
| Figure IV.15 | Observations par MEB d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) lixiviés dans HCl 10 ⁻¹ M à 70°C (A) et à 90°C (B) et dans H ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M à 70°C (C, D et E)... | 128 |
| Figure IV.16 | Comparaison des spectres μ-Raman enregistrés pour des échantillons de NdPO ₄ , ½ H ₂ O (A), NdPO ₄ (C) et de britholites – (Th,U) non lixiviés (B) et lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (D)..... | 131 |
| Figure IV.17 | Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur les échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A), HCl 10 ⁻¹ M (B) et H ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M(C) : raies DRX associées à la rhabdophane (*) et à la britholite résiduelle (+)..... | 132 |
| Figure IV.18 | Observations par MEB d'échantillons de Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M. | 135 |
| Figure IV.19 | Observations par MEB de La _{0,5} Ca _{0,25} Th _{0,25} PO ₄ lixivié dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M à 90°C..... | 136 |
| Figure IV.20 | Observations réalisées par MEB d'échantillons pulvérulents de Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M pendant 3 ans..... | 136 |
| Figure IV.21 | Observation réalisée par MEB d'échantillons frittés de Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ lixiviés à 70°C dans HCl 10 ⁻¹ M..... | 137 |
| Figure IV.22 | Spectres μ-Raman d'échantillons de La _{0,5} Ca _{0,25} Th _{0,25} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A) et HNO ₃ 1 M (B) et de Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (C). | 140 |
| Figure IV.23 | Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur des échantillons de Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A), de La _{0,5} Ca _{0,25} Th _{0,25} PO ₄ lixiviés dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M à 90°C pendant 18 mois (B) et de Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ pulvérulents lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M pendant 3 ans (B). Raies DRX attribuables à la brabantite initiale (x), au PHPTH (+) et à Th(OH)PO ₄ (*). | 142 |
| Figure IV.24 | Spectres XPS des orbitales Th4f _{7/2} enregistrés sur des échantillons de brabantite – Th saine (A) et lixiviée à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (B)..... | 143 |
| Figure IV.25 | Observations réalisées par MEB sur des échantillons de Ca _{0,5} Th _{0,4} U _{0,1} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (A, B, C), de Ca _{0,5} Th _{0,25} U _{0,25} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (D, E, F) et de La _{0,5} Ca _{0,25} Th _{0,15} U _{0,10} PO ₄ lixiviés à 90°C dans HNO ₃ 10 ⁻¹ M (G) et à 70°C dans HCl 10 ⁻¹ M (H)..... | 146 |
| Figure IV.26 | Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur des échantillons de | |

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Figure IV.27 | Observations par MEB d'échantillons frittés de NdPO_4 (A) et de $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ (B) lixiviés respectivement pendant 6 mois et 2 ans à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M. | 150 |
|---------------------|---|-----|

CHAPITRE 5

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figure V.1 | Observations réalisées par MEB sur des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, n H_2O précipités à 90°C (A) et à 150°C (B)..... | 154 |
| Figure V.2 | Spectres μ -Raman enregistrés sur des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ précipité à 150°C (A), de NdPO_4 , $\frac{1}{2}$ H_2O (B) et de NdPO_4 (C)..... | 156 |
| Figure V.3 | Diagrammes DRX enregistrés sur des précipités de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ obtenus à 90°C (A) et à 150°C (B)..... | 157 |
| Figure V.4 | Variation du volume de maille de divers phosphates d'ions terre rare (rhabdophane) et des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O précipités à 90°C et à 150°C..... | 158 |
| Figure V.5 | Diagramme DRX enregistré pour un échantillon de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$ précipité à 150°C pendant 1 heure..... | 160 |
| Figure V.6 | Variation du volume de maille de différents phosphates d'ions terre rare LnPO_4 , $\frac{1}{2}$ H_2O (rhabdophane) ainsi que de $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Th}_{0,2}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O précipité à 150°C pendant 1 heure..... | 160 |
| Figure V.7 | Diagrammes DRX enregistrés pour des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ précipités à 150°C pendant 1 jour (A), 6 jours (B), 27 jours (C), 2 mois (D). Raie caractéristique du PHPTH (*). | 163 |
| Figure V.8 | Diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O préparés après 45 minutes (A) et 24 heures (B) de précipitation. Raies DRX caractéristiques de la rhabdophane (*) et du PHPTH (+)..... | 164 |
| Figure V.9 | Diagrammes DRX enregistrés sur des échantillons de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O (A), de $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O (B), de $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O (C) et de $\text{Er}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O (D) précipités à 150°C pendant 24 heures. Raies caractéristiques de la rhabdophane (x), du PHPTH (▼) et de la xénotime (O)..... | 167 |
| Figure V.10 | Diagrammes DRX enregistrés sur des échantillons de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}$ H_2O après 45 minutes (A) et 24 heures (B) de précipitation. Raies DRX caractéristiques du PHPTH (+)..... | 168 |
| Figure V.11 | Schéma synoptique représentant le mécanisme proposé pour la dissolution d'échantillons de britholites..... | 171 |

Introduction

Le parc électronucléaire français constitue actuellement l'un des plus importants au monde. L'activité industrielle associée génère des déchets nucléaires de moyenne et haute activité et à vie longue dont le devenir à long terme mérite d'être examiné avec attention. Dans ce cadre, l'état français a légiféré par le biais de la loi Bataille, votée le 30 décembre 1991. Celle-ci a orienté les recherches à entreprendre selon 3 axes principaux [1]:

- Recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue ;
- Etude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de souterrains ;
- Etude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée des déchets de haute activité à vie longue.

Arrivée à échéance en 2006, cette loi a été remplacée par une seconde dont l'axe majeur traite des recherches relatives au stockage de radionucléides de longue période en formation géologique profonde et à la stratégie de séparation / transmutation des éléments de haute activité et à vie longue.

Le stockage de déchets en formation géologique profonde repose actuellement sur un concept multi-barrières basé sur les performances du colis de déchets (matrice de conditionnement et conteneur), de la barrière ouvragée et du milieu géologique [2]. L'un des facteurs susceptibles d'affecter la sûreté d'un tel site réside dans l'infiltration d'eaux souterraines pouvant provoquer l'altération du colis de déchets puis la migration des radionucléides vers la biosphère. Dans ce scénario, la matrice de confinement joue le rôle de première barrière au relâchement des radionucléides vers la biosphère. De ce fait, il est important que les matrices de confinement puissent incorporer de grandes quantités de radionucléides et qu'elles présentent une très bonne résistance à l'altération et à l'irradiation.

En France, les radionucléides issus du retraitement combustible usagé, à l'exception de l'uranium et du plutonium qui sont recyclés au sein de combustibles, sont incorporés dans des verres borosilicatés nucléaires de type "R7T7" [3]. Ces verres, dont l'utilisation est déjà effective à l'échelle industrielle, présentent la faculté d'incorporer l'ensemble des radionucléides présents dans les solutions de produits de fission résultant du retraitement des combustibles usagés. De ce fait, les propriétés de résistance de tels matériaux, notamment à travers leur résistance à l'altération et à l'irradiation ont été étudiées depuis plus d'une trentaine d'années.

Toutefois, dans l'optique d'un retraitement poussé des combustibles, plusieurs confinements spécifiques de certains radionucléides ont été évoqués. Dans ce contexte, six

Introduction

matrices céramiques spécifiques destinées au conditionnement des actinides ou de certains produits de fission de longues périodes ont été proposées. Ces matrices ont souvent été retenues sur la base de leurs analogies avec des matériaux naturels contenant des radioéléments naturels, parfois en quantités importantes, depuis de très longues périodes ce qui atteste d'une bonne durabilité chimique et de leur résistance à l'irradiation.

L'étude de tels matériaux a été initiée puis coordonnée au sein du groupe de recherches NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DEchets) et se poursuit actuellement dans le cadre du groupe de recherches MATINEX (MATÉRIAUX INNovants en conditions EXtrêmes). La sélection des matériaux dédiés au conditionnement spécifique des radionucléides y a été réalisée en deux étapes qualifiées de "faisabilité scientifique" et de "faisabilité technique" [4]. Lors de la première étape, quelques grammes de matériaux ont été préparés en simulant le césium ^{133}Cs et l'iode ^{129}I par des isotopes stables de ces deux éléments et les ions actinides par les ions lanthanides. Des études relatives à la synthèse, à la densification par frittage ou par fusion ainsi que des tests préliminaires relatifs à la durabilité chimique ont été effectués. Ces travaux ont permis de proposer l'iodo-apatite vanado-plombeuse et la hollandite pour assurer l'immobilisation respectivement de l'iode et du césium. Par ailleurs, quatre matrices ont été retenues dans l'optique d'un conditionnement spécifique des actinides. Il s'agit d'une matrice titanate : la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) [5,6] et de trois matrices phosphatées parmi lesquelles la britholite ($\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$) [7,8], la monazite ($\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$) [9,10] et les solutions solides de monazite / brabantite associées ($\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x^{\text{IV}}\text{PO}_4$) [11] et le Phosphate – Diphosphate de Thorium ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$; β -PDT) [12,13]. La seconde étape, dite de "faisabilité technique", a été développée sur ces six matrices. Elle a principalement consisté à préparer des matériaux contenant des actinides ou des produits de fission, de procéder à leur densification puis d'évaluer leur comportement à long terme à travers l'examen de leur durabilité chimique lors des processus d'altération et de leur tenue à l'irradiation *via* le développement d'expériences d'irradiations internes ou externes.

Depuis plus d'une quinzaine d'années, le Groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay développe des études sur les trois matrices phosphatées proposées dans le cadre du confinement spécifique des actinides. Ce dernier a mis au point plusieurs procédés de préparation et de densification des britholites, des solutions solides de monazite / brabantite et du β -PDT [14-16]. Une étude complète incluant la durabilité chimique ainsi que la tenue à l'irradiation du β -PDT a été réalisée et le mécanisme de dissolution de ce solide a été proposé [17-20]. En revanche, peu de résultats concernant la dissolution des britholites et des solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides sont reportés. Il est donc apparu important d'étudier la durabilité chimique de tels matériaux céramiques de manière à proposer certaines étapes associées aux processus

Introduction

d'altération lors des expériences de dissolution. Cette démarche a constitué l'objectif principal de ce travail de thèse.

Pour mener à bien ce travail, un protocole expérimental combinant deux aspects a été développé. Le premier a consisté à examiner la dissolution des matériaux à travers une approche qualifiée de “cinétique” dans des conditions de faible ou de fort renouvellement de la phase lixivante (respectivement qualifiées de “statique” ou “dynamique”). Le but principal recherché a été d'accéder aux vitesses de dissolution normalisées des matériaux à partir des relâchements élémentaires dans plusieurs milieux et à diverses températures de manière à établir une expression multiparamétrique de la vitesse de dissolution.

La seconde approche a consisté à étudier la dissolution des matériaux dans des conditions proches de la saturation pour lesquelles se développent certains équilibres thermodynamiques. Celle-ci a permis d'identifier et de caractériser plusieurs phases secondaires formées en aval des processus initiaux de dissolution à travers deux catégories principales d'expériences. La première associée à une approche dite de “sous – saturation” a consisté à mettre le solide en contact avec une solution lixivante durant de longues périodes. Dans la plupart des cas, les relâchements des éléments constitutifs du matériau ont conduit à l'atteinte des conditions de saturation puis à la précipitation de phases néoformées. L'identification puis la caractérisation de telles phases a alors été menée à l'aide de plusieurs techniques physico – chimiques d'analyses (MEB, MASE, DRX, spectroscopies μ -Raman et XPS). La seconde catégorie d'expériences, qualifiée de “sur – saturation”, a consisté à introduire les éléments constitutifs des phases secondaires néoformées à des concentrations supérieures à celles correspondant à leurs solubilités respectives de manière à en provoquer la précipitation. Cette seconde approche a permis d'une part d'assurer / de confirmer l'identification des phases néoformées mais aussi d'en déterminer la stabilité thermodynamique dans le cadre d'une évaluation du comportement à long terme des matrices spécifiques. L'association des expériences menées dans le cadre de ces deux approches a ainsi permis de proposer une séquence d'étapes réactionnelles se produisant lors de la dissolution des matériaux et d'approcher les mécanismes globaux de dissolution.

Les études menées au cours de ce travail ont plus particulièrement porté sur la dissolution d'échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides (thorium et uranium). A l'issue d'un rappel bibliographique dans lequel est reporté l'état de l'art relatif aux quatre matrices de confinement spécifique des actinides puis aux différentes notions associées à la théorie de la dissolution, la seconde partie est consacrée à la préparation, à la caractérisation puis à la densification des échantillons utilisés ultérieurement lors des expériences de dissolution.

Le troisième chapitre du manuscrit traite principalement des expériences réalisées dans le cadre de l'approche “cinétique” précédemment décrite à travers la détermination des

Introduction

vitesses de dissolution normalisées puis l'établissement de l'expression multiparamétrique associée tandis que les quatrième et cinquième parties sont directement consacrées aux aspects "thermodynamiques" de la dissolution. Dans un premier temps, l'approche par "sous-saturation" ayant permis l'identification puis la caractérisation des diverses phases néoformées est présentée. Elle est suivie l'une étude spécifique dédiée à la stabilité thermodynamique des phases néoformées de manière à appréhender le comportement à long terme des matériaux étudiés.

-
- [1] Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets nucléaires (<http://www.legifrance.gouv.fr>)
- [2] R. Turlay dans : " *les déchets nucléaires, un dossier scientifique*", Ed. R. Turlay, société Française de Physique, les éditions de Physique, **1997**
- [3] J.P. Moncouyoux, J.P. Nabot, *Clefs CEA*, 46, 56, **2002**
- [4] N. Dacheux, C. Fillet, X. Deschanel, G. Blondiaux, RGN n°6, **2006**
- [5] C. Fillet, S. Camaro, *Rapport technique CEA/DCC/DRRV n°99.012*, **1999**
- [6] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans « *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX* », Ed. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, **1997**
- [7] J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, L. Boyer, B. Donazzon, J.L. Lacout, N. Senamaud, dans : « *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI* », Ed. I.G. McKinley & C. McCombie, 506, 543, **1998**
- [8] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 802, 119, **2004**
- [9] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : « *Radioactive Wasteforms for the Future* », Ed. W.Lutze & R.C. Ewing, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 495, **1998**
- [10] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**
- [11] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**
- [12] X. Deschanel *et al.*, *Rapport technique CEA/DTCD/2004/5*, **2004**
- [13] B. Tissot, dans : « *Commission Nationale d'Evaluation relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs* », rapport n°10, 46, **2004**
- [14] N. Clavier, N. Dacheux, G. Wallez, M. Quarton, *J. Nucl. Mater.*, 352, 209, **2006**
- [15] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, 354, 49, **2006**
- [16] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, 366, 70, **2007**
- [17] N. Dacheux, N. Clavier et J. Ritt, *J. Nucl. Mater.*, 349, 291, **2006**
- [18] N. Clavier, E. du Fou de Kerdaniel, N. Dacheux, P. Le Coustumer, R. Drot, J. Ravaux, E. Simoni, *J. Nucl. Mater.*, 349, 304, **2006**
- [19] C. Tamain, N. Dacheux, F. Garrido, A. Habert, N. Barré, A. Özgümüş, L. Thomé, *J. Nucl. Mater.*, 358, 190, **2006**
- [20] C. Tamain, A. Özgümüş, N. Dacheux, F. Garrido, L. Thomé, *J. Nucl. Mater.*, 352, 217, **2006**

Dans l'optique d'un stockage en formation géologique profonde de certains déchets provenant de l'aval du cycle électronucléaire, plusieurs matrices céramiques destinées à l'immobilisation spécifique des actinides ont été étudiées au sein du groupe de recherche NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS). Ces matériaux doivent répondre à plusieurs critères d'exigibilité parmi lesquels un taux d'incorporation important, de bonnes propriétés de densification, une grande durabilité chimique lors des phénomènes d'altération et une forte résistance à l'irradiation. Le choix de tels matériaux a été réalisé dans le cadre d'une démarche fondée sur deux étapes : la première qualifiée de " faisabilité scientifique " et la seconde appelée " faisabilité technique ". Lors de la première phase, l'élaboration à l'échelle du laboratoire (plusieurs grammes) a généralement été effectuée en simulant les radionucléides par des isotopes stables du césium (^{133}Cs) et de l'iode (^{129}I) ainsi que les ions actinides par les ions lanthanides. La synthèse, la densification par frittage puis les études préliminaires relatives à la durabilité chimique ont été entreprises de manière à confirmer le choix relatif aux matrices initialement retenues. L'iodoapatite phospho-vanado-plombeuse et la hollandite ont été retenues respectivement pour le confinement de l'iode et le césium. Quatre matrices ont été retenues pour le confinement spécifique des actinides parmi lesquelles une matrice titanate, la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, et trois matériaux phosphatés : la britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, la monazite $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ et les brabantites associées, $\text{N}_{0,5}\text{M}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$, ainsi que le Phosphate-Diphosphate de Thorium (β -PDT) $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. L'incorporation d'éléments actifs a alors été entreprise sur ces solides. La synthèse, la caractérisation, la tenue à l'irradiation (interne en utilisant des isotopes de fortes activités spécifiques tels que ^{238}Pu et externe en utilisant des ions lourds ou des particules) puis la résistance à l'altération de tels matériaux a alors été examinée [1].

L'objectif de ce premier chapitre est donc de dresser le bilan des connaissances relatives aux diverses matrices. Il comprend la description des différentes structures cristallines, les possibilités de substitution par les ions actinides tri- et tétravalents, les diverses méthodes d'obtention d'échantillons monolithiques ainsi que les données relatives à la résistance à l'altération et/ou à l'irradiation. Un rappel sur la théorie de la dissolution y est aussi présenté.

I.1.1. La zirconolite

La zirconolite, matériau titanate de formulation générale $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ($0,8 < x < 1,37$), a été initialement étudiée par l'ANSTO (Australian National Science and Technology Organization) dans le cadre de l'élaboration du SYNROC (SYNthetic ROCKs) [2,3]. Cette matrice permet d'incorporer de grandes quantités d'actinides tri- et tétravalents au sein de sa structure cristalline à travers plusieurs types de substitutions cationiques. Dans le cadre de l'incorporation des actinides trivalents, la substitution du calcium par les ions actinides intervient simultanément à celle du titane par l'aluminium, conduisant à des solides de formulation générale : $\text{Ca}_{1-x}\text{An}^{\text{III}}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$. Pour les actinides tétravalents, la substitution est directement réalisée sur le site du zirconium conduisant ainsi à des solides de formulation générale $\text{CaZr}_{1-x}\text{An}^{\text{IV}}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ [4].

Quatre variétés allotropiques de la zirconolite sont répertoriées dans la littérature [5,6]. La structure principale est la zirconolite 2M (Figure I.1), laquelle cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ ($a = 12,4458 \text{ \AA}$, $b = 7,2734 \text{ \AA}$, $c = 11,3942 \text{ \AA}$ et $\beta = 100,53^\circ$) [7]. La zirconolite 4M possède une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ mais présente une structure intermédiaire entre la zirconolite 2M et celle du pyrochlore ($a = 12,553 \text{ \AA}$, $b = 7,248 \text{ \AA}$, $c = 23,081 \text{ \AA}$ et $\beta = 84,799^\circ$) [8]. La troisième structure répertoriée (zirconolite 3O) cristallise dans une symétrie orthorhombique de groupe d'espace $Cmca$ ($a = 10,148 \text{ \AA}$, $b = 14,147 \text{ \AA}$, $c = 7,278 \text{ \AA}$) tandis que la zirconolite 3T constitue la dernière forme cristalline répertoriée. Cette dernière cristallise dans une symétrie rhomboédrique de groupe d'espace $P3_12$ ($a = 7,287 \text{ \AA}$, $c = 16,886 \text{ \AA}$).

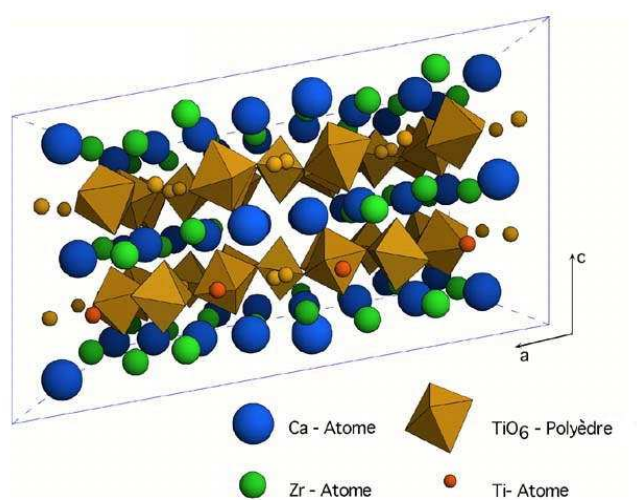


Figure I.1. Projection selon l'axe b de la structure cristalline de la zirconolite 2M [9].

Deux méthodes de synthèse ont été plus particulièrement étudiées dans le but de préparer des échantillons contenant des quantités significatives d'actinides. La première, développée par l'ANSTO, repose sur un procédé sol-gel [10,11] : des solutions de calcium et d'actinides en milieu nitrique sont mélangées avec des alkoxydes d'aluminium, de titane et de zirconium. Le mélange est évaporé à sec puis calciné à 750°C. Le solide obtenu est alors broyé, mis en forme à température ambiante puis calciné à 1400°C pendant 4 à 96 heures. La phase majoritaire correspond à la zirconolite 2M. Toutefois, du titanate de zirconium (ZrTiO_4) ainsi que de la perovskite (CaTiO_3) sont souvent formés en tant que phases secondaires à hauteur de 2 % en masse environ. Les échantillons monolithiques obtenus par cette méthode de synthèse présentent une densité comprise entre 90 et 95 % de la densité calculée [12].

La seconde méthode d'élaboration est basée sur une technique de fusion à haute température (1450°C-1700°C) en creuset froid. Un mélange d'oxydes est introduit dans les proportions stœchiométriques et fondu par induction directe. Le liquide obtenu est rapidement refroidi. Cette méthode de synthèse conduit cependant à des systèmes polyphasés contenant la zirconolite, la perovskite, la phase rutile (TiO_2) et/ou la zircone (ZrO_2) [4,13]. La zirconolite représente alors 50 à 70 % du mélange en volume, proportion qui augmente avec la teneur en ions terre rare introduits en tant que simulants des actinides.

La capacité d'insertion d'un élément neutrophage comme le gadolinium et le cadmium sur le site du calcium et du hafnium sur le site du zirconium a également été validée.

La résistance de la zirconolite à l'altération a été examinée à 90°C entre pH = 2 et pH = 13. Les vitesses de lixiviation normalisées déterminées à partir du relâchement du calcium dans le lixiviat sont toujours inférieures à $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ [4]. L'acidité du milieu a donc une faible influence sur l'altération de la zirconolite. Les phases néoformées à saturation du lixiviat (hydroxydes de titane, de zirconium et d'aluminium) forment alors une couche protectrice pour le matériau initial, ralentissant significativement le relâchement des éléments du solide vers la solution [14]. Des études menées sur des zirconolites naturelles incorporant des actinides (jusqu'à 20 % en masse de ThO_2) ont confirmé les bonnes propriétés de rétention de cette matrice [15]. De plus, il est important de noter qu'aucune différence n'est observée quant aux vitesses d'altération d'échantillons de zirconolites naturelles métamictes (amorphisées sous l'effet de l'irradiation), d'échantillons préalablement soumis à des irradiations externes avec des ions lourds jusqu'à des doses 100 fois supérieures à la dose critique d'amorphisation et de zirconolites dopées avec du plutonium ^{238}Pu [1]. Cependant, d'autres auteurs comme Ewing *et al.* soulignent le contraire et ont montré que lors de tests de lixiviation consécutifs à une irradiation, les taux de lixiviation normalisés sont 15 fois plus élevés pour un échantillon de zirconolite amorphe que pour un échantillon non irradié [16].

La résistance à l'irradiation de la zirconolite a été examinée. Le coefficient de diffusion de l'hélium (implantation d'ions He^{3+}) a été déterminé entre 300°C et 830°C

($D_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_A = 1,05 \text{ eV}$). Le processus de diffusion de l'hélium est donc lent. Il faut environ 10 millions d'années à l'hélium pour parcourir $10 \text{ }\mu\text{m}$ à 50°C . Afin d'étudier le comportement de telles céramiques sous auto-irradiation, la préparation d'échantillons de zirconolite contenant du plutonium et/ou du neptunium jusqu'à des teneurs de 10 % en masse d'oxyde ($\text{PuO}_2/\text{NpO}_2$) a été entreprise [17,18]. Des études par XANES ont permis de montrer que l'incorporation du plutonium intervient au degré d'oxydation (IV). Une étude par diffraction des rayons X a montré une tendance du matériau à l'amorphisation en fonction de la dose intégrée. Celle-ci s'accompagne d'un gonflement de l'ordre de $0,4\% / 10^{18} \text{ }\alpha \cdot \text{cm}^{-3}$, générant alors des contraintes internes pouvant être relaxées par formation de microfissures au sein de l'échantillon. Cependant, ces modifications ne paraissent pas modifier les propriétés de confinement du matériau comme la durabilité chimique [1].

I.1.2. Les matrices phosphatées

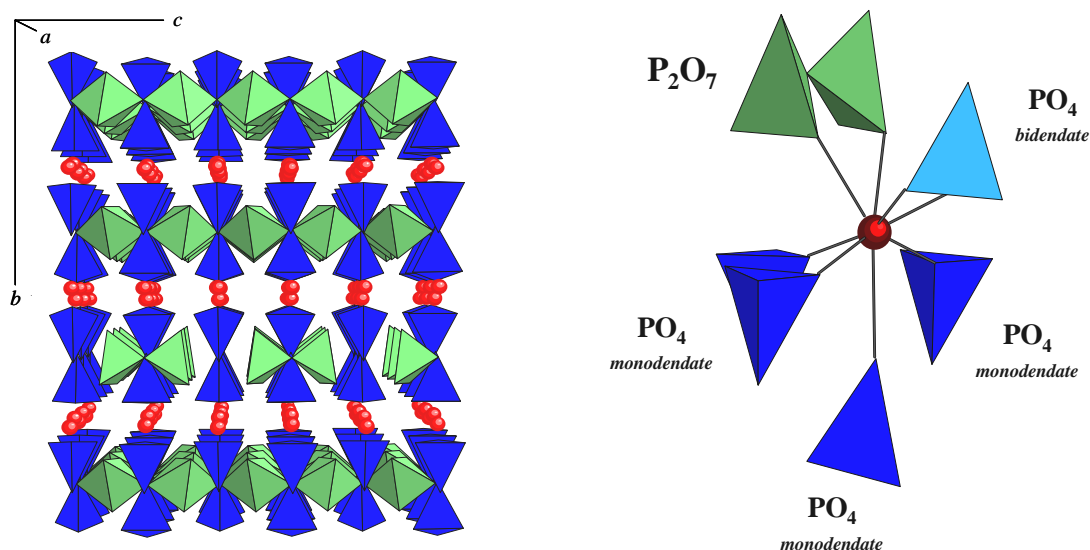
A l'issue de l'étape de faisabilité scientifique, les trois matrices dites "confirmées" pour assurer le confinement des actinides tri- et tétravalents appartiennent à la famille des phosphates. Il s'agit du Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT), de la solution solide de monazite / brabantite et de la britholite.

I.1.2.1. Le Phosphate Diphosphate de Thorium (β -PDT)

Un réexamen complet de la chimie des phosphates d'actinides tétravalents entrepris au cours des années 90 a conduit à l'invalidation, la reformulation ou l'identification de plusieurs phases jusqu'alors mal identifiées. Parmi celles-ci, le Phosphate Diphosphate de Thorium de formulation $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [19-21] a été proposé en remplacement de $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ et du composé binaire $\text{ThO}_2 - 0,8 \text{ P}_2\text{O}_5$ [22].

La structure cristalline de ce composé a été déterminée par diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal (Figure I.2) [23]. Ce solide cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace $Pbcm$, $Z = 2$). Les paramètres de maille s'établissent à $a = 10,4374 (8) \text{ }\text{\AA}$, $b = 12,8646 (9) \text{ }\text{\AA}$ et $c = 7,0676 (5) \text{ }\text{\AA}$ conduisant à un volume de maille égal à $949,00 (9) \text{ }\text{\AA}^3$ ainsi qu'à une densité calculée de 5,19, valeur en bon accord avec celle déterminée expérimentalement (5,17). La structure cristalline du β -PDT peut être décrite comme une alternance d'atomes de thorium et de groupements phosphate et diphosphate empilés parallèlement au plan (010). Le polyèdre de coordination de l'atome de thorium est formé par 8 atomes d'oxygène, provenant de quatre groupements phosphate monodentate, et de groupements phosphate et diphosphate bidentates ce qui amène à une coordinence globale égale à VIII pour l'atome de thorium. Une étude couplant la RMN du phosphore ^{31}P et la

diffraction des rayons X et des neutrons par la poudre a permis d'affiner les positions atomiques au sein de la structure [24].



Des études par spectroscopies Raman et d'absorption infrarouge ainsi que des microanalyses par sonde électronique ont permis de compléter cette caractérisation. Toutes les bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphate (δ_s vers $350\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ et δ_{as} vers $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ pour les modes de déformation, ν_s vers $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ et ν_{as} vers $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ pour les modes d'élongation) et des groupements diphosphate ($\nu_{as}(\text{P}-\text{O}-\text{P}) = 950\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P}) = 750\text{ cm}^{-1}$) ont été observées sur les spectres I.R. et Raman du β -PDT [23]. Par ailleurs, les microanalyses par sonde électronique ont confirmé la stoechiométrie du β -PDT (*i.e.* rapport molaire $\text{Th} / \text{P} = 2/3$).

De nombreuses voies de synthèse de ce composé ont été développées pour ce composé (Figure I.3) [25-28]. Celui-ci peut être préparé *via* un traitement thermique à haute température ($T = 1050\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$) sous air ou sous atmosphère inerte. La préparation peut être entreprise en utilisant des procédés mettant en jeu des voies humides ou sèches, à partir de divers réactifs thorifères (chlorure, bromure, oxalate, oxyde, ...) et d'agents complexants (acide phosphorique, hydrogénophosphate d'ammonium, ...) à condition de respecter un rapport molaire initial Th / P égal à $2/3$.

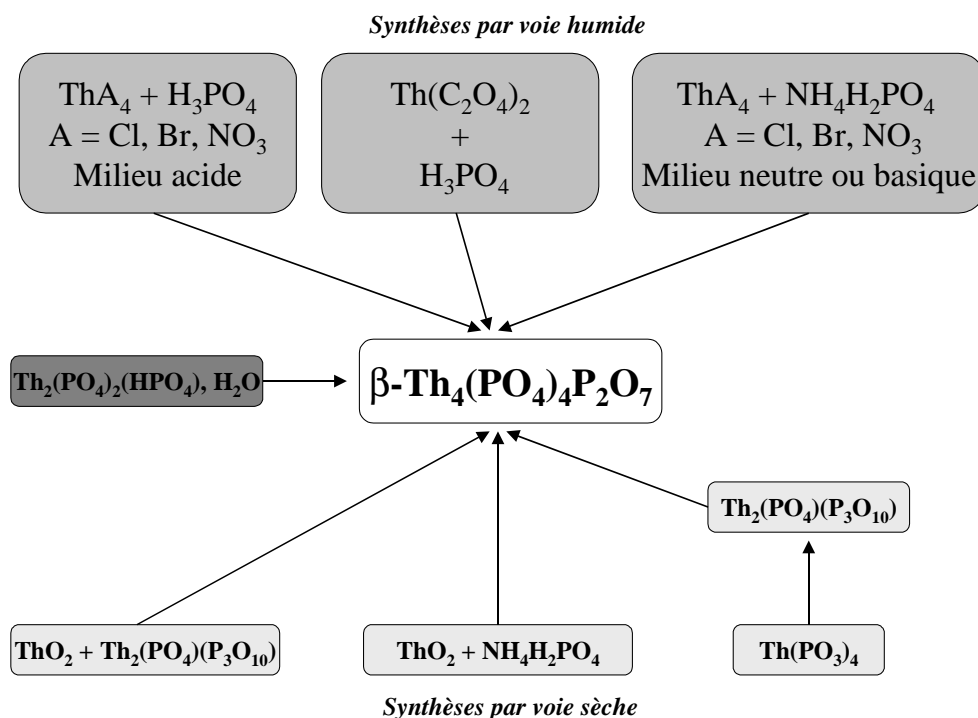


Figure I.3. Représentation des différentes voies examinées pour la synthèse du β -PDT [28].

Sur la base de ces résultats, la substitution du thorium par d'autres actinides tétravalents tels que l'uranium, le neptunium et le plutonium a été entreprise. Celle-ci a conduit à l'obtention de solutions solides de formulation générale β -Th_{4-x}An^{IV}_x(PO₄)₄P₂O₇ (β -PDTAn^{IV}, An^{IV} = U, Np, Pu [29-31]). Les paramètres de maille de ces composés ont alors été déterminés pour diverses compositions chimiques. Ces derniers diminuent de manière linéaire avec le taux d'incorporation des actinides confirmant l'existence de solutions solides (Tableau I.1).

Tableau I.1. Variation des paramètres de maille des solutions solides β -PDTAn(IV) en fonction du taux de substitution du thorium par un autre actinide tétravalent.

| | β -PDTU [29,30] | β -PDTNp [31] | β -PDTPu [29,30] |
|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| a (Å) | 10,431(7) - 0,030(3) x_U | 10,437(2) - 0,049(2) x_{Np} | 10,438(1) - 0,072(1) x_{Pu} |
| b (Å) | 12,871(6) - 0,053(3) x_U | 12,857(6) - 0,069(7) x_{Np} | 12,864(1) - 0,085(1) x_{Pu} |
| c (Å) | 7,069(4) - 0,026(2) x_U | 7,065(3) - 0,037(3) x_{Np} | 7,067(2) - 0,042(2) x_{Pu} |
| V (Å ³) | 949,0(6) - 10,0(4) x_U | 947,9(9) - 14,4(9) x_{Np} | 949,0(1) - 19,0(1) x_{Pu} |

Seul le thorium forme une phase pure du type $\beta\text{-An}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. En effet, il semble exister un volume minimal en deçà duquel la structure du $\beta\text{-PDT}$ n'est plus stable conduisant à des systèmes polyphasés. Pour des valeurs supérieures à x_{max} (Tableau I.2) les phases généralement obtenues sont $\alpha\text{-Th}_{1-y}\text{An}^{\text{IV}}_y\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) ainsi que $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ sous air et $\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ sous argon dans le cas de l'uranium [32], $\text{Np}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ pour le neptunium [31] et PuPO_4 pour le plutonium [33], celui-ci étant réduit au degré d'oxydation (III) aussi bien sous atmosphère inerte que sous air [33].

Même si l'incorporation d'éléments trivalents par substitution dans la structure du $\beta\text{-PDT}$ est peu favorisée, des quantités limitées d'actinides trivalents ont été introduites *via* des mécanismes lacunaires. Ainsi, des échantillons dopés avec de l'américium (de $2,9 \cdot 10^{-4}$ à $1,3 \cdot 10^{-3}$ % en mole de ^{241}Am) ou du curium (de $8,8 \cdot 10^{-3}$ à $4,5 \cdot 10^{-2}$ % en mole de ^{244}Cm) ont été préparés [26]. Dans ces conditions d'incorporation, il n'a pas été possible de déterminer la position précise de ces actinides au sein de la structure du $\beta\text{-PDT}$ en raison de leur trop faible quantité.

Les nombreuses voies de synthèse du $\beta\text{-PDT}$ ont toutes été appliquées à la préparation de solutions solides de $\beta\text{-PDTAn}^{\text{(IV)}}$ tant par voie humide que par voie sèche. Lors des synthèses réalisées par "évaporation directe", la préparation de précurseurs (cristallisés ou non) est d'abord effectuée par précipitation d'un mélange des solutions d'actinides (en milieu nitrique pour le neptunium et le plutonium et en milieu chlorhydrique pour l'uranium) en présence d'un agent phosphatant (acide phosphorique 5M) en respectant le rapport molaire $\text{An/P} = 2/3$. Après évaporation, le mélange est calciné entre 1000 et 1300°C, étape conduisant à la préparation de solutions solides de $\beta\text{-PDTU}$, de $\beta\text{-PDTNp}$ ou de $\beta\text{-PDTPu}$ [26,29,31].

De manière à incorporer simultanément l'uranium, le neptunium et le plutonium tétravalents, une nouvelle voie de synthèse faisant intervenir la précipitation d'oxalates d'actinides a été développée [36]. La stabilisation de ces actinides à leur plus bas degré d'oxydation ((IV) pour le neptunium et l'uranium et (III) pour le plutonium) est assurée en milieu nitrique par ajout d'hydrazine. L'ajout d'acide oxalique conduit à la précipitation d'un mélange d'oxalates d'actinides di- et hexahydratés. Les ions phosphate sont alors introduits sous forme d'acide phosphorique (5M) ce qui entraîne la formation d'un oxalato-phosphate de thorium et d'actinides. Après calcination sous air à 1100°C, le produit correspond à une solution solide de $\beta\text{-PDTAn}^{\text{IV}}$ avec $\text{An}^{\text{IV}} = \text{U (IV)}, \text{Np (IV)} \text{ et } \text{Pu (IV)}$.

Une dernière voie de synthèse met en jeu la précipitation d'un précurseur cristallisé à "basse" température ($T \leq 200^\circ\text{C}$), le Phosphate HydrogénéPhosphate de Thorium Hydraté, de formulation $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PHPTH) [34]. Afin de préparer une telle phase, un mélange d'une solution acide de thorium (nitrique ou chlorhydrique) et d'acide phosphorique (5M) est introduit dans un conteneur en téflon qui est, soit fermé hermétiquement puis placé

sur banc de sable pendant quelques heures ($120^{\circ}\text{C} \leq T \leq 150^{\circ}\text{C}$), soit disposé dans une bombe calorimétrique, elle même remise à l'étuve pendant plusieurs heures ($150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 170^{\circ}\text{C}$). La calcination à haute température du précipité obtenu permet alors d'obtenir le β -PDT. Les différentes transformations chimiques identifiées lors du traitement thermique révèlent la déshydratation du PHPTH entre 170 et 200°C conduisant à la formation de $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$ (PHPT). Entre 200 et 270°C , la condensation des groupements hydrogénophosphate en entités diphosphate aboutit à une forme "basse température" du PDT (notée α -PDT). Cette dernière est stable jusqu'à environ $900\text{-}950^{\circ}\text{C}$, température à laquelle elle se transforme en β -PDT (pic exothermique sur les courbes d'analyse thermique différentielle) [23]. Les études de caractérisation par DRX, RMN de ^{31}P et spectroscopies d'absorption infrarouge ou μ -Raman réalisées pour plusieurs températures de calcination ont confirmé toutes les étapes du mécanisme conduisant du PHPTH au β -PDT.

Par ailleurs, une solution solide continue a été mise en évidence entre le PHPTH et son homologue contenant de l'uranium, le PHPUH ($\text{U}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) [35]. La préparation de PHPTNpH ($\text{Th}_{2-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) a également été réalisée avec succès même si cette substitution présente une limite d'incorporation du neptunium pour un rapport molaire Th/Np égal à 1 [36]. La solution solide PHPTPuH ($\text{Th}_{2-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) contenant le plutonium a aussi été préparée. Comme dans le cas du neptunium, la préparation du pôle pur PHPPuH conduit systématiquement à un système biphasé constitué simultanément d'hydroxophosphate de plutonium anhydre, $\text{Pu}(\text{OH})\text{PO}_4$, en tant que phase secondaire [36]. Après calcination des précurseurs à haute température sous atmosphère inerte, la formation de β -PDTAn^{IV} a été observée jusqu'aux limites d'incorporation reportées dans le Tableau I.2 [29, 31, 36].

La synthèse du β -PDT par voie solide est aussi possible par calcination d'un mélange de poudres de ThO_2 et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, par décomposition du diphosphate de thorium (α - ThP_2O_7) ou du phosphate triphosphate de thorium ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$) [37] à haute température. Sa calcination au-delà de 1350°C provoque sa décomposition en dioxyde de thorium et anhydride phosphorique volatil (P_4O_{10}).

Tableau I.2. Taux maximum d'incorporation des actinides tétravalents dans le β -PDT calculés et obtenus expérimentalement [29,31,36].

| An^{IV} | $r_{An}^{VIII} (*) (\text{\AA}) [38]$ | x_{max} | Taux limites calculés | | Taux limites expérimentaux |
|-----------|---------------------------------------|-----------|-----------------------|-----------|----------------------------|
| | | | % massique | % molaire | % molaire |
| Th | 1,05 | 4,0 | 62,7 | 100 | 100 |
| U | 1,00 | 3,0 | 47,6 | 75 | 75 |
| Np | 0,98 | 2,1 | 33,2 | 52 | 40 / 50 (**) |
| Pu | 0,96 | 1,6 | 26,1 | 41 | 25 / 45 (**) |

* Rayon ionique des actinides en coordinence VIII.

** La première valeur a été obtenue à partir d'un procédé dit "d'évaporation directe", la seconde par précipitation de solutions solides de PHPTAnH.

Sur la base de ces résultats, il a aussi été possible de préparer des solutions solides de β -PDTU par voie sèche après calcination à haute température d'un mélange de β -PDT et de diphosphate d'uranium α -UP₂O₇. Néanmoins, le taux d'incorporation de l'uranium s'est avéré plus faible dans de telles conditions ($x_U \leq 1,33$) que par voie humide. Pour des valeurs de x_U initiales supérieures, la formation d'un mélange de β -PDTU et de α -UP₂O₇ [32] est systématiquement obtenue après calcination.

L'obtention d'échantillons denses de β -PDT et de β -PDTU a été réalisée en utilisant un procédé simple. Les précurseurs du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU sont traités dans un premier temps à 400°C de manière à éliminer toutes les matières volatiles néfastes à la densification. Un pressage uniaxial à température ambiante est ensuite réalisé (100-800 MPa) afin de mettre en forme les échantillons préalablement à leur calcination. Pour des solutions solides de β -PDTU préparées à partir de PHPTUH, les conditions optimales de densification sont obtenues après 5 à 10 heures de traitement thermique à une température de 1250°C [39]. Par cette méthode, les densités relatives apparentes et effectives s'établissent respectivement à 92-95 % et 94-99 % des valeurs calculées à partir des données cristallographiques [39,40]. La porosité résiduelle est équirépartie entre porosités ouverte (2-5%) et fermée (1-5%). Il est aussi important de signaler que l'incorporation de l'uranium n'altère en rien les bonnes propriétés de frittage initiales du matériau. Cependant, l'état de densification des échantillons de β -PDT et de β -PDTU dépend fortement de la méthode de synthèse retenue pour préparer le précurseur initial. En effet, si une température de 1250°C paraît suffisante pour assurer une densification satisfaisante des échantillons quelle que soit la méthode de préparation employée, la durée de calcination dépend fortement du procédé retenu. A titre d'exemple, une durée de calcination minimale de 30 heures est requise lors d'une synthèse par évaporation directe contre seulement 5 à 10 heures dans le cas de

l'utilisation PHPTH (ou de PHPTUH) en tant que précurseur. En outre, la prolongation importante de la calcination à cette température conduit généralement à la décomposition partielle du β -PDT (ou β -PDTU) à la surface des échantillons en raison du départ d'anhydride phosphorique et donc à la formation de phases appauvries en phosphore.

L'une des qualités requises dans le cadre du développement de matériaux céramiques destinés au conditionnement spécifique d'actinides réside dans leurs durabilités chimiques. Les tests de dissolution effectués sur le β -PDT ont montré que ce matériau présente une excellente résistance à l'altération, y compris dans des conditions très agressives [41,42]. Les vitesses de dissolution normalisées déterminées en milieu acide s'établissent entre $(4,8 \pm 0,3) 10^{-8}$ et $(1,2 \pm 0,1) 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement à pH = 4 et 1 et à température ambiante. Les principales valeurs obtenues lors de tests de dissolution entrepris sur le β -PDT et les solutions solides associées sont consignées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Vitesses de dissolution normalisées (exprimées en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des solutions solides β -PDTAn(IV) relevées en milieu acide [43].

| $[\text{H}_3\text{O}^+]$ | $\beta\text{-Th}_{2,4}\text{U}_{1,6}\text{P}_6\text{O}_{23}$ $\theta = 50^\circ\text{C}$ | $\beta\text{-ThU}_3\text{P}_6\text{O}_{23}$ $\theta = 90^\circ\text{C}$ | $\beta\text{-Th}_{3,6}\text{Pu}_{0,4}\text{P}_6\text{O}_{23}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$ | $\beta\text{-PDT} : ^{241}\text{Am}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$ | $\beta\text{-PDT} : ^{244}\text{Cm}$ $\theta = 25^\circ\text{C}$ |
|--------------------------|---|--|--|---|---|
| 10^{-1} M | $(9,7 \pm 0,8).10^{-5}$ | NS (1) | $(5,8 \pm 0,3).10^{-6}$ | $(5,9 \pm 0,1).10^{-6}$ | $(1,2 \pm 0,1).10^{-5}$ |
| 10^{-2} M | $(3,7 \pm 0,2).10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,9).10^{-5}$ | $(4,3 \pm 0,4).10^{-6}$ | $(1,84 \pm 0,04).10^{-6}$ | $(6,0 \pm 0,2).10^{-6}$ |
| 10^{-3} M | $(2,1 \pm 0,2).10^{-5}$ | $(1,7 \pm 0,2).10^{-5}$ | $(3,5 \pm 0,2).10^{-6}$ | $(1,18 \pm 0,04).10^{-6}$ | $(2,9 \pm 0,2).10^{-6}$ |
| 10^{-4} M | $(6,8 \pm 0,2).10^{-6}$ | $(6,9 \pm 0,7).10^{-6}$ | $(2,4 \pm 0,1).10^{-6}$ | NS (2) | NS (2) |

NS : valeur non significative en raison de l'oxydation rapide de l'uranium tétravalent en uranyle (1) ou de la précipitation de phosphates d'actinides trivalents (2).

Les phases néoformées en aval du processus initial de dissolution étant très peu solubles, les conditions de saturation sont rapidement obtenues au sein du lixiviat. Dans le cas des solutions solides de β -PDTU, les phases néoformées ont été identifiées comme étant le PHPTH ($K_{s,0}^\circ \approx 10^{-(66,6 \pm 1,2)}$) et le phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ($K_{s,0}^\circ \approx 10^{-(55,2 \pm 0,8)}$). Les autres phases identifiées lors de la dissolution des solutions solides de β -PDTAn^{IV} sont reportées dans Tableau I.4. En raison des très faibles produits de solubilité associés à ces phases, leur formation rapide à la surface des échantillons peut provoquer un retard significatif dans le relâchement des radionucléides au sein du lixiviat ce qui leur confère un rôle capital dans le cadre de l'évaluation du comportement à long terme de ces matériaux.

Tableau I.4. Produits de solubilité des phases néoformées mises en évidence lors de la dissolution d'échantillons de β -PDT et ou de solutions solides de β -PDTAn^{IV} [28].

| Phase néoformée | K _{s,0} [°] |
|---|-------------------------------|
| Th ₂ (PO ₄) ₂ HPO ₄ , H ₂ O | 10 ^{-66,6 ± 1,2} |
| (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ , 5 H ₂ O | 10 ^{-55,2 ± 0,8} |
| Th _{2-y} Pu _y (PO ₄) ₂ HPO ₄ , n H ₂ O | 10 ^{-63,2 ± 2,1} |
| AmPO ₄ , xH ₂ O | 10 ^{-27,4 ± 0,5} |
| CmPO ₄ , xH ₂ O | 10 ^{-29,2 ± 0,4} |

L'évaluation du comportement à long terme du β -PDT et des solutions solides de β -PDTU a également été appréhendée à travers sa résistance à l'irradiation. Une étude dédiée au couplage entre irradiation et dissolution du matériau a été réalisée. La plupart des expériences a été effectuée par irradiations externes en utilisant des ions lourds de quelques MeV [44]. Il est apparu que selon la valeur du Transfert d'Energie Linéique électronique (TEL), le β -PDT pouvait s'amorphiser partiellement ou totalement. Cependant, la capacité de recristallisation du matériau par recuit a été démontrée. Suite aux expériences d'irradiation, une comparaison entre la dissolution du matériau irradié (voire totalement amorphisé) et non irradié a été effectuée : la fraction amorphe influence alors de manière significative la vitesse de dissolution normalisée du solide ($R_L(i)$). A ce titre, la valeur de $R_L(i)$ est multipliée par un facteur voisin de 10 entre un échantillon non irradié et une solide totalement amorphisé. La fraction amorphe modifie donc le temps requis pour atteindre les conditions saturantes au sein du lixiviat mais ne modifie ni l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du matériau, ni l'ordre partiel par rapport aux protons, ni la nature des phases néoformées à saturation du lixiviat [45].

L'irradiation des solides par des rayonnements α et γ a parfois été réalisée simultanément aux tests de dissolution de manière à étudier les effets de la radiolyse sur le milieu lixiviant. Il a été montré que les espèces radiolytiques sont très peu stables et disparaissent rapidement après arrêt de l'irradiation. En raison du fort caractère oxydant de ces espèces, une différence de comportement a été observée entre les cations métalliques (uranium et thorium) lors du processus d'altération, l'uranium étant plus rapidement relâché au sein de la solution lixiviante en raison de son oxydation en uranium hexavalent.

De manière à appréhender les conséquences d'une irradiation interne sur la structure et la durabilité chimique des échantillons, l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X a été suivie sur des échantillons de β -PDT²³⁹Pu. Les diagrammes enregistrés n'ont montré aucune différence significative des paramètres de maille y compris après 10 ans de vieillissement. Cela peut être expliqué par les faibles doses intégrées (4.10^{16} $\alpha.g^{-1}$ et $4,5.10^{16}$

$\beta^- . g^{-1}$) par rapport à celles délivrées au cours d'irradiations externes ou lors d'un dopage avec des isotopes de plus courte période (donc d'activité spécifique beaucoup plus importante).

I.1.2.2. La solution solide de monazite / brabantite : $Ln_{1-2x}Ca_xM^{IV}_xPO_4$

Les phosphates d'ions terre rare naturels sont au nombre de trois. La monazite est un phosphate d'ions terre rare ($Ln^{III}PO_4$, système monoclinique, $P2_1/n$, $Z = 4$) de forte occurrence naturelle. Les principaux gisements de monazites recensés se situent principalement en Australie, en Afrique du Sud, au Brésil, en Inde et au Canada. De plus, de fortes teneurs naturelles en thorium et uranium (jusqu'à 14 et 15 % en masse respectivement de ThO_2 et de UO_2) et une grande stabilité dans les milieux naturels font de la monazite l'une des matrices de conditionnement spécifique des actinides parmi les plus étudiées [46]. Certaines études ont montré que la monazite peut incorporer naturellement jusqu'à 50 % en masse de thorium ou d'uranium, ces échantillons ne contenant alors plus d'ions terre rare [47-50]. Dans ces conditions le solide est nommé brabantite.

Outre la monazite, il s'agit de la rhabdophane, essentiellement observée pour les phosphates d'ions terre rare légers ($Ln^{III}PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, système hexagonal, $P6_222$, $Z = 3$) ou de la xénotime dans le cas des ions terre rare lourds ($Ln^{III}PO_4 \cdot n H_2O$ système quadratique, $I4_1/amd$, $Z = 4$).

Les études traitant de la solubilité des phosphates d'ions terre rare révèlent une très grande importance de ces trois phases dans le cadre du contrôle de la concentration de ces ions dans l'eau de mer [51]. De plus, il est apparu qu'il existait une relation entre la monazite et la rhabdophane, cette dernière pouvant être considérée comme une phase métastable par rapport à la première [51] et jouant le rôle de précurseur cristallisé. En effet, lors de la calcination de la rhabdophane, l'élimination des molécules d'eau zéolitique s'effectue de manière réversible entre 200°C et 250°C. Puis entre 700°C et 900°C la rhabdophane anhydre se transforme de manière irréversible en monazite, la température de transformation augmentant avec le numéro atomique de l'ion terre rare considéré [52,53]. Seuls les ions terre rares légers (La-Gd, selon les conditions de préparation) conduisent à la formation de la monazite à haute température tandis que les ions terre rare lourds conduisent à l'obtention de la forme xénotime.

La structure de la monazite a été déterminée à de nombreuses reprises pour plusieurs ions lanthanides et plus récemment, Ni *et al.* ont réétudié ces composés et amélioré la qualité des descriptions cristallographiques [54-57]. Dans la structure de la monazite, l'ion lanthanide est coordonné à cinq atomes d'oxygène provenant de groupements phosphate monodentates, formant ainsi une base pentagonale dans le plan équatorial et à quatre atomes d'oxygène provenant de deux groupements phosphate bidentates, coordonnés de part et d'autres du plan

équatorial. L'ion lanthanide apparaît donc comme étant nonacoordiné. La description du système est celle d'un polyèdre formé d'un tétraèdre interceptant un pentagone. Les polyèdres LnO_9 sont reliés entre eux par les groupements phosphate et contribuent à l'édification de chaînes infinies selon l'axe c (Figure I.4). Les distances interatomiques P – O et P – O – P reportées dans la littérature montrent que les tétraèdres de phosphate sont légèrement déformés [54] ce qui semble conférer à cette structure des propriétés “remarquables” en terme d'incorporation.

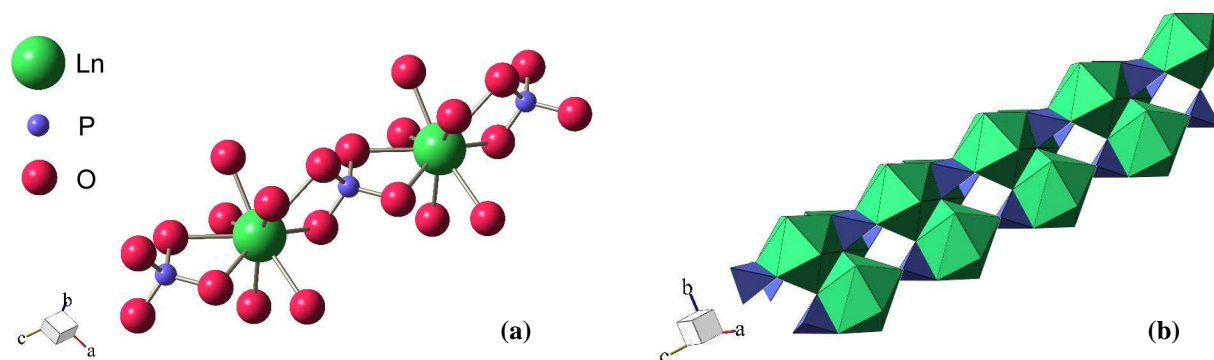
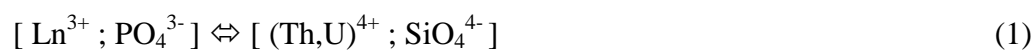


Figure I.4. Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure de la monazite (a) et représentation de la structure de la monazite selon l'axe c (b) [57].

Ainsi, l'incorporation de grandes quantités de thorium et d'uranium (IV) dans les monazites peut s'effectuer à travers plusieurs mécanismes distincts [58] qui peuvent être lacunaires même si ces derniers ne permettent l'incorporation que d'une très faible quantité d'actinides (de l'ordre de 1 % en masse). Le mécanisme d'incorporation prépondérant réside dans l'une des deux substitutions couplées suivantes :



La seconde substitution correspond à celle retenue au cours de ce travail. Ce type de substitution permet l'incorporation à hauteur de 50 % en masse d'actinides tétravalents au sein de la structure de la monazite. Les atomes de calcium et d'actinides (IV) occupent alors de manière aléatoire les sites des ions lanthanide, conduisant ainsi à la conservation du groupe d'espace initial et sont par conséquent nonacoordinés. La brabantite de formule générale $\text{Ca}_{0,5}\text{An}^{\text{IV}}_{0,5}\text{PO}_4$ est ainsi obtenue lors de la substitution complète des ions lanthanides par le calcium et les ions actinide [59].

L'existence d'une solution solide sur tout le domaine de composition étudié a été démontrée pour les deux systèmes binaires $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ [60-62] conduisant à des solides de formulation générale $\text{Ln}^{\text{III}}_{1-2x}\text{Ca}^{\text{II}}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$. Pour être possible, une telle substitution doit satisfaire aux deux relations suivantes [58]:

$$1,082 \leq \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{II}})} / \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{IV}})} \leq 1,238 \quad (3)$$

$$1,107 \text{ \AA} \leq \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{IV}+\text{II}})} \leq 1,216 \text{ \AA} \quad (4)$$

Où :

$\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{II}})}$ et $\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{IV}})}$ représentent respectivement les rayons ioniques des cations divalents et tétravalents en coordination (IX) ;

$\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{IV}+\text{II}})}$ représente le rayon ionique moyen des cations di- et tétravalents en coordination (IX).

En considérant les solutions solides de monazite / brabantite de formule générale $\text{Ln}^{\text{III}}_{1-2x}\text{Ca}^{\text{II}}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$, il est cependant possible de réécrire ces équations en ne s'intéressant qu'au seul rayon ionique moyen. Celui-ci s'écrit de la manière suivante :

$$\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{IV}+\text{II}})} = (1-2x) \text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}}) + x \text{IX}_r(\text{M}^{\text{II}}) + x \text{IX}_r(\text{M}^{\text{IV}}) \quad (5)$$

Le second paramètre à considérer pour une telle incorporation réside alors dans le rapport:

$$\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{II}})} / \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{IV}})} = [(1-2x) \text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}}) + x \text{IX}_r(\text{M}^{\text{II}})] / [(1-2x) \text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}}) + x \text{IX}_r(\text{M}^{\text{IV}})] \quad (6)$$

Les valeurs limites de $\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{IV}+\text{II}})}$ et de $\overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{II}})} / \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{IV}})}$ sont alors définies de manière à ce que la formation de la solution solide de monazite / brabantite soit possible [58]. Elles correspondent à :

$$1,107 \text{ \AA} \leq \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{IV}+\text{II}})} \leq 1,216 \text{ \AA} \quad (7)$$

et

$$1 \leq \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{II}})} / \overline{\text{IX}_r(\text{M}^{\text{III}+\text{IV}})} \leq 1,238 \quad (8)$$

Les valeurs des paramètres de maille de plusieurs solutions solides de monazite / brabantite élaborées par Podor *et al.* ou de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ sont reportées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. Variation des paramètres de maille d'échantillons de $La_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$ en fonction du rayon cationique moyen [60,62].

| | $La_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$ | $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ | $La_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$ | $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| a (Å) | $1,728 r_{\text{moyen}} + 4,748$ | 6,705 (7) | $1,652 r_{\text{moyen}} + 4,816$ | 6,654 (6) |
| b (Å) | $2,049 r_{\text{moyen}} + 4,595$ | 6,918 (6) | $2,182 r_{\text{moyen}} + 4,414$ | 6,840 (8) |
| c (Å) | $1,222 r_{\text{moyen}} + 5,032$ | 6,415 (8) | $1,342 r_{\text{moyen}} + 4,866$ | 6,359 (6) |
| β (°) | $-5,031 r_{\text{moyen}} + 109,377$ | 103,65 (10) | $-8,353 r_{\text{moyen}} + 113,41$ | 103,98 (11) |
| V (Å ³) | - | 289,15 (8) | - | 280,8 (5) |

De nombreuses méthodes de préparation de monazites et/ou de brabantites sont reportées dans la littérature. Les méthodes de préparation par voie sèche comme par voie humide permettent l'obtention de solides bien cristallisés. Lors des synthèses par voie humide, la préparation d'un précurseur, cristallisé ou non est alors réalisée [53]. Dans la plupart des cas, la rhabdophane $LnPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ est le composé obtenu. La calcination à haute température conduit, quel que soit le précurseur, à la formation de monazite dès 700°C.

Plusieurs composés de phosphates d'actinides présentant la structure cristalline de la monazite sont répertoriés dans la littérature [58]. Il semblerait que la préparation d'un composé à base d'uranium (III) possédant la structure cristalline de la monazite ait été réalisée [63]. Malgré les difficultés à stabiliser l'uranium à ce degré d'oxydation, la précipitation de UPO_4 aurait été observée en mélangeant Na_3PO_4 à une solution d'uranium (III) dans de l'acide formique en l'absence d'oxygène [63].

La littérature fait état de nombreuses méthodes de préparation de la monazite à base de plutonium, $PuPO_4$, à travers des procédés par voie humide. La plupart de ces méthodes mettent en jeu la précipitation de la rhabdophane $PuPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ (entre 70°C et 90°C), à partir d'un mélange de solution de plutonium (III) et d'acide phosphorique en milieu sulfurique [33], ou de trichlorure de plutonium et de $(NH_4)_2(HPO_4)$ [64]. Le précipité initial de couleur bleue, calciné à haute température ($T = 950^\circ C$), conduit à la formation de la monazite $PuPO_4$. Les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau I.6.

A partir d'un mélange de solutions nitriques de lanthane et d'américium et d'acide phosphorique, il est possible de préparer par précipitation le précurseur $AmPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ (rhabdophane en quantité pondérable) qui, après calcination, conduit à la monazite $^{241}AmPO_4$ [65-67]. Les synthèses de monazite à base de curium, de berkélium, de californium et d'einsteinium ont enfin été entreprises et ont conduit à la préparation de quelques microgrammes d'échantillons [68,69].

Il est donc possible de préparer par voie humide des solides cristallisant dans la structure de la monazite avec des actinides trivalents. En revanche, ce mode de préparation

apparaît nettement plus délicat pour les actinides tétravalents (du thorium au neptunium à l'exception du protactinium qui n'a pas été étudié).

La solution solide de monazite / brabantite $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$ avec $\text{An} = \text{Th (IV) ou U (IV)}$ a été préparée par Podor *et al.* dans des conditions hydrothermales proches de celles présentes dans les milieux géologiques [60,62]. Lors de la préparation des solides contenant du thorium, les hydroxydes de lanthane, de calcium et de thorium ont été calcinés pendant 30 minutes à 600°C puis mélangés à une solution d'acide phosphorique concentrée. L'ensemble est alors encapsulé puis traité à 780°C pendant 24 heures sous une pression de 200 MPa. Des cristaux de monazite / brabantite de 20 à 100 μm de longueur ont alors été obtenus. Les solutions solides de monazite / brabantite à base d'uranium sont préparées par mélange de CaO , UO_2 , La(OH)_3 et H_3PO_4 après traitement dans des conditions hydrothermales ($T = 780^\circ\text{C}$, 200 MPa) en présence d'un tampon redox Ni/NiO de manière à contrôler la teneur en oxygène et éviter l'éventuelle oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI). Cependant, les systèmes obtenus se sont toujours révélés polyphasés et composés de monazite (cristaux de 0,2 μm à 20 μm) et de phosphate triphosphate d'uranium (IV) en tant que phase minoritaire: $\text{U}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ [70] (composé précédemment identifié dans la littérature comme $\beta\text{-UP}_2\text{O}_7$). Les observations formulées par Muto *et al.* se sont révélées similaires lors de la synthèse de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ [71].

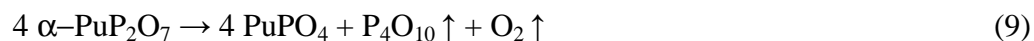
La croissance de monocristaux de monazite a aussi été étudiée. La méthode a consisté à calciner un mélange d'oxyde d'ions terre rare et de diphosphate de plomb à haute température ($T = 1300^\circ\text{C}$) [72]. La cristallisation intervient lors de la descente en température entre 975°C et 1300°C. La monazite est ensuite obtenue par dissolution préférentielle du phosphate de plomb dans l'acide nitrique à chaud. Kelly *et al.* ont déterminé, par la suite, le degré d'oxydation des actinides incorporés (U : 6% en masse ; Np : 3 % en masse ; Pu : 6 % en masse ; Am : 0,2% en masse ; Cm : 0,1 % en masse) au sein de la monazite [73] par spectroscopie d'absorption UV – visible. Tous les actinides ont été observés aux degrés d'oxydation (IV) à l'exception de l'américium et du curium qui se sont révélés trivalents.

En raison des taux d'incorporation obtenus, il semble peu probable que le mécanisme d'incorporation des actinides tétravalent soit d'origine lacunaire (mécanisme généralement limité à 1% en masse) [58]. Cependant, la littérature fait état de la préparation d'un composé de formule $\text{Ce}_{0,9}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ dont les paramètres de mailles ont pu être déterminés [74]. De cette manière, Boatner *et al.* sont parvenus à préparer des échantillons dopés avec des actinides (U : 10 % en masse ; ^{241}Am : 0,5 % en masse) [75]. Toutefois, la préparation de ces composés ayant été réalisée en milieu sel fondu à base de PbP_2O_7 , il est probable qu'une solution solide du type $\text{Ln}_{1-2x}\text{Pb}_x\text{An}^{\text{IV}}_x\text{PO}_4$ ait été obtenue, expliquant alors la présence d'actinides au degré d'oxydation (IV) au sein de la structure [76]. Le plutonium a, quant à lui, été stabilisé aux

degrés d'oxydation (III) et (IV) avec des taux d'incorporation variables selon le (les) degré(s) d'oxydation stabilisé(s) [64,77,78].

La préparation de plusieurs monazites $An^{III}PO_4$ par voie sèche est aussi reportée dans la littérature. Pour se faire, les oxydes d'américium et de curium ont été mélangés à du dihydrogénophosphate d'ammonium puis calcinés à 1000°C.

Dans le cas du plutonium, la phase monazite $PuPO_4$ a aussi été observée, en mélangeant du trifluorure de plutonium PuF_3 à du phosphate de bore BPO_4 et en procédant à une calcination à haute température ($T = 1000^\circ C$) [78]. Une seconde méthode de synthèse de $PuPO_4$ faisant intervenir un mélange de dioxyde de plutonium PuO_2 et de BPO_4 est aussi reportée dans la littérature [79]. Dans ces conditions, le diphosphate de plutonium (IV), $\alpha-PuP_2O_7$ initialement formé se décompose au-delà de 1100°C conduisant à la formation de $PuPO_4$ selon la réaction [37]:



Cette réaction a aussi été mise en évidence dans le cas du cérium, élément utilisé en tant que simulant du plutonium [37].

L'ajout simultané d'un élément divalent permet l'incorporation d'importantes quantités d'actinides au degré d'oxydation (IV). Des solutions solides de monazite / brabantite de formule $Ln_{0,56}Ca_{0,22}Th_{0,20}U_{0,02}PO_4$ ont été préparées en mélangeant des solutions de nitrate d'ions lanthanides, de calcium, d'uranyle et d'acide phosphorique. Le gel résultant de ce mélange, calciné à 600°C, broyé, puis mis en forme par pastillage et enfin recuit à haute température ($T = 1200^\circ C$) pendant 4 heures ou 48 heures a conduit au solide attendu [80].

La préparation de composés de formule $Ca_{0,5}An_{0,5}PO_4$ ($An = Th ; U ; Np$) en tant que phases pures est reportée dans la littérature. L'obtention de $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ a été réalisée par calcination d'un mélange de $CaCO_3$, UO_2 et $(NH_4)_2HPO_4$ [81]. La préparation de $Ca_{0,5}Np_{0,5}PO_4$ et de $Ca_{0,5}Np_{0,35}Pu_{0,15}PO_4$ [82] a été entreprise en employant le même procédé. En revanche, la synthèse de $Ca_{0,5}Pu_{0,5}PO_4$ en tant que phase pure n'a pas pu être effectuée en raison de la réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) à haute température, conduisant à la formation de $PuPO_4$ [82]. Il est important de signaler que ce composé ne satisfait pas l'inéquation (5) en terme de rayon ionique moyen ($r_{moy} = 1,09 \text{ \AA}$, $Ca_{0,5}Pu_{0,5}PO_4$), valeur inférieure au rayon ionique moyen minimal ($r_{moy ; min} = 1,107 \text{ \AA}$)).

Tableau I.6. Paramètres de maille des principaux composés à base d'actinides de structure monazitique répertoriés dans la littérature.

| Monazites-An(III) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V(Å³) | Référence |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|------------------|
| UPO ₄ | NR | NR | NR | NR | NR | 63 |
| PuPO ₄ | 6,73 (2) | 7,00 (2) | 6,42 (2) | 103,8 (4) | 293,72 | 64,78 |
| AmPO ₄ | 6,73 (2) | 6,93 (2) | 6,41 (2) | 103,50 | 290,28 | 66,67 |
| CmPO ₄ | 6,72 | 6,93 | 6,37 | (104,1) | 287,71 | 68 |
| Brabantites-An(IV) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V(Å³) | Référence |
| Ca _{0,5} Th _{0,5} PO ₄ | 6,705 (7) | 6,918 (6) | 6,415 (8) | 103,65 (10) | 289,2 (8) | 60 |
| Ca _{0,5} U _{0,5} PO ₄ | 6,654 (6) | 6,840 (8) | 6,359 (6) | 103,98 (11) | 280,8 (5) | 62 |
| Ca _{0,5} Np _{0,5} PO ₄ | 6,666 (3) | 6,854 (3) | 6,370 (3) | 104,11 (4) | 282,2 (4) | 82 |
| Ca _{0,5} Np _{0,35} Pu _{0,15} PO ₄ | 6,649 (3) | 6,840 (3) | 6,351 (3) | 104,14 (3) | 280,1 (3) | 82 |

NR : Non Renseigné

Plus récemment, Terra *et al.* ont montré la possibilité de préparer des échantillons homogènes et monophasés de Ca_{0,5}Th_{0,5}PO₄ en mettant en jeu des réactions en phases solides. Pour cela, les échantillons ont été préparés à partir d'un mélange d'oxyde de thorium ou d'uranium (permettant de simuler l'oxyde de plutonium), de CaO (obtenu par calcination de Ca(OH)₂ à 1000°C) et de (NH₄)₂HPO₄. Le mélange obtenu après plusieurs cycles de broyage mécanique est porté à haute température sous atmosphère inerte [9]. L'incorporation du thorium et de l'uranium intervient *via* la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels parmi lesquels Ca(PO₃)₂ et α-AnP₂O₇. L'étude réalisée a montré que la formation de la brabantite s'effectue à des températures différentes selon l'actinide considéré (750°C dans le cas du thorium et 900°C dans le cas de l'uranium). L'existence d'une solution solide sur tout le domaine Ca_{0,5}Th_{0,5-x}U_xPO₄ a aussi été mise en évidence. Ce procédé de synthèse a été appliqué avec succès aux solutions solides de monazite / brabantite. La préparation de solutions solides homogènes et monophasées de formulation générale Ln_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO₄ (0 < x < 0,5 et y = x/5) a été observée (Figure I.5) [9]

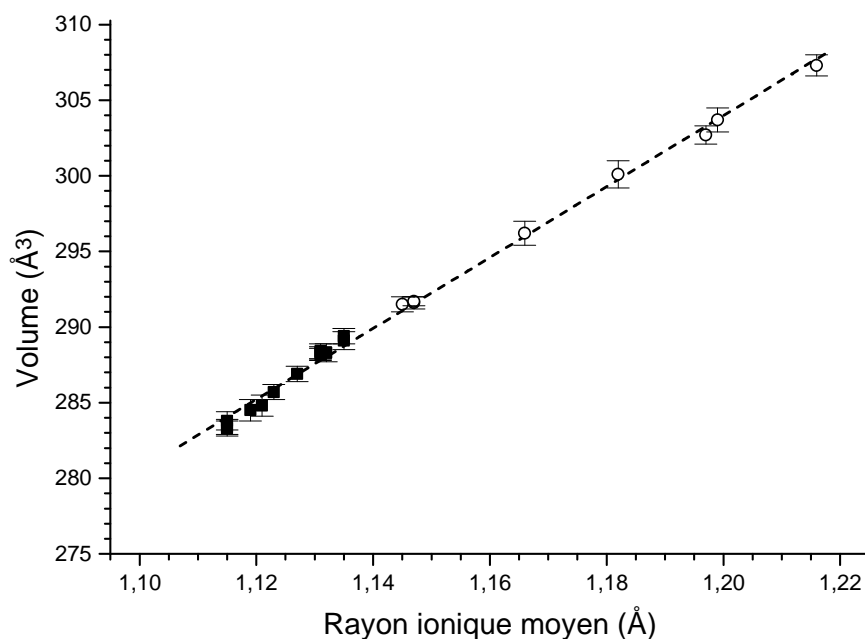


Figure 1.5. Variation du volume de maille en fonction du rayon ionique moyen pour plusieurs solutions solides de brabantite $Ca_{0,5}Th_{0,5-y}U_yPO_4$ ($0 \leq y \leq 0,5$) (■) et de monazite / brabantite $Ln_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$ et $y = x/5$) (○) [9].

L'élaboration d'échantillons de monazite monolithiques a été réalisée en mettant en forme les poudres par pastillage uniaxial puis en opérant un traitement thermique à haute température [80]. De cette manière, le frittage de la monazite $LaPO_4$ a conduit à des densités voisines de 95 % de la densité calculée après traitement thermique à $1450^\circ C$ pendant 1 heure [83,84]. En faisant varier la température et la durée de calcination il n'a pas été possible de diminuer la porosité fermée résiduelle ($\approx 5\%$). En revanche, la modification de ces paramètres a permis de démontrer la possibilité de faire varier la taille des grains de 0,4 à 1,2 μm . Les plus hautes valeurs de densités sont toutefois obtenues par frittage sous presse à haute température [75].

La densification d'échantillons de brabantites et de solutions solides de monazite / brabantite s'effectue pour des températures comprises entre $1300^\circ C$ et $1400^\circ C$ pour $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ et entre $1250^\circ C$ et $1300^\circ C$ pour $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$. Cependant, les matériaux obtenus se sont révélés très poreux dans ces conditions expérimentales. Un frittage réactif des échantillons a alors été entrepris, à partir de poudres préalablement calcinées à $800-900^\circ C$, broyées mécaniquement de manière à augmenter leur surface spécifique, pastillées à température ambiante (100-200 MPa) puis calcinées à $1200^\circ C$ pendant 6 heures ($Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$) et $1300^\circ C$ pendant 6 heures ($Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ et $La_{0,2}Ca_{0,4}Th_{0,32}U_{0,08}PO_4$). Les

échantillons denses contenant du thorium ($d_{\text{exp.}} / d_{\text{calc.}} = 90-95\%$) présentent des porosités ouverte et fermée s'établissant respectivement autour de 1-5 % et de 4-5 % respectivement. La densification des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ s'est quant à elle révélée incomplète ($d_{\text{exp.}} / d_{\text{calc.}} = 80\%$) [9].

Peu de résultats relatifs à la résistance à l'altération de la monazite sont reportés dans la littérature. Les vitesses de dissolution obtenues lors de l'altération de cristaux de LaPO_4 contenant 0,5 % en masse d'américium dans de l'eau distillée à 200°C sous une pression de 1,7 MPa ont des valeurs jusqu'à 300 fois inférieures à celles obtenues dans le cas des verres borosilicatés [75]. Une étude sur la dissolution de monazites naturelles en fonction de la température ($T = 50-230^\circ\text{C}$) et du pH (1-10) a été menée par Oelkers *et al.* Celle-ci a conduit à des vitesses comprises entre $8 \cdot 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}$ et $6 \cdot 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}$ à 70°C [85]. Par ailleurs, le produit de solubilité de $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ a été évalué dans des conditions de saturation du lixiviat entre 21°C et 300°C [86]. Sa valeur voisine de $10^{-27,7}$ à 90°C est particulièrement faible et souligne le rôle probable de cette phase dans le contrôle à long terme des concentrations en ions terre rare au sein du lixiviat.

La monazite présente en outre une très bonne résistance à l'irradiation. En effet, de nombreux échantillons de monazites naturelles contiennent de fortes teneurs en thorium et en uranium et conservent néanmoins un haut degré de cristallinité [87]. De plus, les monazites métamictes recristallisent à faible température ($T = 230^\circ\text{C}$) [88]. Le seuil d'amorphisation des monazites sous irradiation α est voisin de $7 \cdot 10^{18} \alpha.\text{g}^{-1}$ et la fluence d'amorphisation par un bombardement d'ions lourds (Ar, 3 MeV) s'établit à $4 \cdot 10^{14} \text{ ions.lourds.cm}^{-2}$. De manière à accélérer les dégâts d'irradiation, une étude a été réalisée en incorporant du ^{238}Pu à hauteur de 7,2 % en masse au sein de $(\text{La,Pu})\text{PO}_4$ et de 8,1 % au sein de $^{239}\text{PuPO}_4$ [89]. Bien que la monazite contenant le lanthane demeure cristallisée à température ambiante y compris pour une dose cumulée de $1,19 \alpha.\text{m}^{-3}$ ($2 \cdot 10^{18}$ désintégrations $\alpha.\text{g}^{-1}$), la monazite PuPO_4 s'amorphise complètement à partir de $8,6 \cdot 10^{17}$ désintégration $\alpha.\text{g}^{-1}$. L'absence d'ions lanthanide dans la structure semble donc réduire la résistance de la structure à l'auto-irradiation.

I.1.2.3 Les britholites

Les britholites, de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ font partie de la famille des apatites. La formule générale des apatites est $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où Me représente un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...) lequel peut être substitué par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Cs^+ ...), trivalents (Ln^{3+} , Al^{3+} , An^{3+} ...) et tétravalents (Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} ...). Le groupement XO_4 représente un tétraèdre anionique souvent trivalent lorsque $\text{X} = \text{P}$, V ou As , mais parfois tétravalent (SiO_4^{4-}) ou divalent (CO_3^{2-}). Y représente un site occupé par un anion monovalent tel que F^- , Cl^- , OH^- , lequel peut être remplacé par un anion divalent comme O^{2-} . Cette famille de matériaux a été initialement retenue aussi bien dans le cadre du conditionnement spécifique du césium et de l'iode que de celui des actinides. Ces matériaux cristallisent dans un système hexagonal (groupe de symétrie $P6_3/m$).

Dans la structure apatitique, les groupements PO_4^{3-} sont arrangés de manière quasi compacte formant ainsi deux types de tunnels. Les premiers, d'un diamètre voisin de 2,5 Å, contiennent quatre atomes de calcium entourés chacun de 9 atomes d'oxygène. Ce type d'arrangement est dénommé Me(I) et est placé sur les axes ternaires du cristal (symétrie de site : C_3). Le second tunnel possède quant à lui un diamètre compris entre 3,0 et 4,5 Å et les atomes de calcium sont localisés en périphérie. Ce site est appelé Me(II) et présente une coordinence de (VII) (symétrie du site : C_s). Chaque atome de calcium est entouré de 6 atomes d'oxygène définissant un tunnel dans lequel est localisé l'anion Y. Les anions sont disposés sur l'axe de ces tunnels et leur position dépend de leur nature chimique (Figure I.6).

Les britholites correspondent à des apatites comprenant un ou plusieurs groupements silicates. Les substitutions sont généralement couplées de manière à satisfaire l'électroneutralité au sein du solide $[\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}] \Leftrightarrow [\text{Ln}^{3+}, \text{SiO}_4^{4-}]$. Ces substitutions entraînent des variations dans les paramètres de maille en raison des différences de rayon ionique des atomes ou des groupements d'atomes introduits.

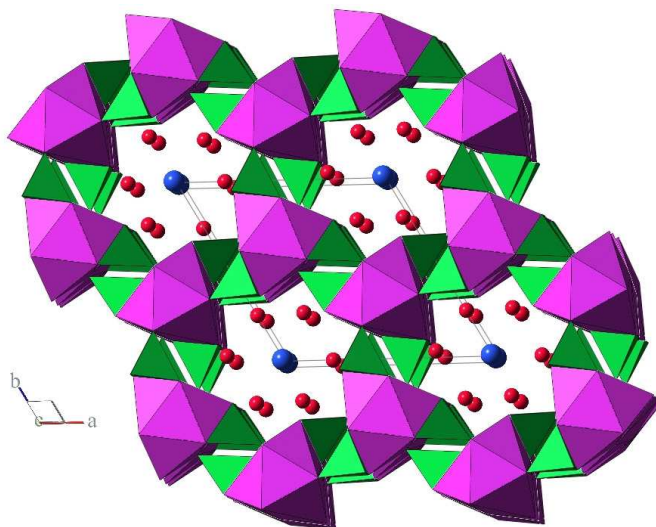


Figure I.6. Projection de la structure de la fluoroapatite selon l'axe c [90].

Boyer *et al.* ont montré que la britholite-Nd de formulation $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_{1,5}\text{O}_{0,25}$ cristallise dans le même système que l'apatite et possède le même groupe d'espace. Ses paramètres de maille s'établissent à $a = 9,3938(8) \text{ \AA}$ et $c = 6,9013(5) \text{ \AA}$ ce qui correspond à un volume de maille de $527,40(7) \text{ \AA}^3$ et à une densité calculée de 3,47 [90]. Très peu de distorsions de la structure sont induites par la substitution simultanée d'un atome de calcium par un atome de néodyme et d'un groupement phosphate par un groupement silicate. Seules les distorsions des polyèdres de coordination autour des sites cationiques sont liées aux variations des paramètres de maille. Il a aussi été montré que les distances Me (I) – O et Me (II) – O demeurent proches de celles observées dans la fluoroapatite [91]. Enfin, des études spectroscopiques sur des britholites dopées avec du lanthane ou de l'euprium ont permis de déterminer que les ions lanthanide occupaient préférentiellement les sites Me (II) [92]. La modélisation atomistique a permis de vérifier ce point et des simulations entreprises sur des britholites contenant du plutonium trivalent, *i.e.* $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ont conduit à des résultats similaires, le plutonium étant préférentiellement introduit au sein des sites Me(II) (75 % dans les sites Me (II) et 25% dans les sites Me(I)) [93,94].

D'après la littérature, les apatites naturelles contiennent des quantités significatives d'actinides tétravalents. Celles recensées sur le site d'Oklo contiennent de nombreux éléments tels que l'uranium et certains produits de fission. Ces éléments ont été incorporés, soit sous forme d'inclusion, soit au sein de la structure elle-même [95]. Sére *et al.* ont montré que le thorium et l'uranium étaient incorporés dans la structure respectivement jusqu'à 100 ppm et de 10 à 1000 ppm. Ces matériaux ont alors reçu une dose maximale de $8 \cdot 10^8 \alpha \cdot \text{g}^{-1}$, valeur très

proche de celle nécessaire à l'amorphisation du matériau ($5 \cdot 10^8 \alpha.g^{-1}$) [96]. Dans le réacteur naturel d'Oklo, la majeure partie de l'uranium est incluse sous forme de grains d'uraninite pouvant atteindre une taille voisine de 100 μm . De plus, la présence d'ions lanthanide à des teneurs de 100 à 3500 ppm ainsi que celle de plomb et de calcium a été démontrée au sein de ces matériaux [95].

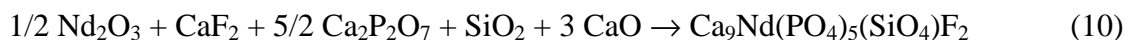
Une composition chimique très variable $(Ca_{10-x}(Ln,Th,U)_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(F,Cl)_2)$ avec $0,5 \leq x \leq 5,5$ est observée au sein de minéraux présents dans le môle In Ouzzal (Hoggar, Algérie). Dans ces matériaux, les teneurs en uranium et en thorium atteignent respectivement 150 à 350 ppm et 14000 ppm [97,98]. Les doses reçues par ces minéraux atteignent $3 \cdot 10^{19} \alpha.g^{-1}$, doses de 2 à 3 fois supérieures à celles nécessaires à leur amorphisation, sans qu'ils n'apparaissent métamictes ce qui n'est toutefois pas le cas des minéraux présentant de fortes teneurs en ions silicate sont métamictes.

Des études ont montré que le recuit des traces de la fission de ^{235}U était plus important dans les fuoroapatites que dans la chloroapatites [99]. De plus, les matériaux ne contenant qu'une faible quantité de cations substitués présentent également de bonnes propriétés de recuit [99].

L'ensemble des propriétés des apatites et des britholites naturelles a permis de retenir la britholite à base de néodyme comme matrice de conditionnement spécifique de certains radionucléides tels que les actinides. Une faible substitution du calcium et un rapport molaire SiO_4/PO_4 voisin de 1/5 semblent correspondre à un compromis acceptable entre résistance à l'irradiation et comportement du matériau lors des tests de lixiviation. Par conséquent, la britholite de formulation $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ a été retenue comme matrice d'étude pour l'immobilisation des actinides tri- et tétravalents [98,100,101]. Plusieurs méthodes d'incorporation d'actinides par substitutions couplées sont alors envisageables. L'incorporation du néodyme peut intervenir à partir des deux substitutions couplées suivantes $[Ca^{2+}, F^-] \Leftrightarrow [Nd^{3+}, O^{2-}]$ et $[Ca^{2+}, PO_4^{3-}] \Leftrightarrow [Nd^{3+}, SiO_4^{4-}]$. Le fluor semblant jouer un rôle très important dans le comportement de ces matériaux lors de leur irradiation, la substitution $[Ca^{2+}, PO_4^{3-}] \Leftrightarrow [Nd^{3+}, SiO_4^{4-}]$ a été privilégiée, celle-ci menant à la britholite de formule $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$. Sur cette base, l'incorporation d'actinides tétravalents a été réalisée à travers la substitution $[Nd^{3+}, PO_4^{3-}] \Leftrightarrow [An^{4+}, SiO_4^{4-}]$, dans le but de préparer des solides de formulation générale $Ca_9Nd_{1-x}An_x^{IV}(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$.

Peu de données relatives à la synthèse de l'apatite/britholite contenant du thorium sont reportées dans la littérature. Seul Engel a reporté la préparation d'une britholite de formule $Ca_6Th(SiO_4)_6O_2$ après calcination d'un mélange de ThO_2 , de $CaCO_3$ et de SiO_2 à 1400°C [102]. Plus récemment, Boyer *et al.* ont mis au point un procédé de préparation de la britholite – Nd, $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$, à partir du mélange de réactifs pulvérulents suivant : Nd_2O_3 , CaP_2O_7 , CaF_2 , SiO_2 et CaO . Ces réactifs sont introduits dans les conditions

stœchiométriques et broyés manuellement dans l'acétone pendant 30 minutes. Le mélange obtenu est alors séché puis calciné à 1400°C pendant 6 heures. La réaction chimique mise en jeu est la suivante :



De manière à obtenir des échantillons monophasés, plusieurs cycles de broyage / calcination sont effectués. Cette étude a montré que la calcination sous air aboutissait à une sous-stœchiométrie du fluor, laquelle apparaît limitée voire évitée lors d'une calcination sous atmosphère inerte [101,103].

Plus récemment, Terra *et al.* ont montré que l'incorporation du thorium au sein de la structure de la britholite-Nd intervient quels que soient les réactifs initiaux (oxydes, phosphates, ...) après broyage mécanique (30 Hz, 15 min.) puis calcination à 1390°C pendant au moins 6 heures. De cette manière, il est possible de préparer des composés de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ sur l'ensemble du domaine de composition étudié. La substitution totale du néodyme par le thorium conduit alors à l'incorporation de 20 % en masse du thorium au sein du matériau. Les résultats obtenus lors de la substitution couplée $[\text{Nd}^{3+}, \text{F}^-] \Leftrightarrow [\text{Th}^{4+}, \text{O}^{2-}]$ ont révélé une moindre incorporation du thorium (jusqu'à 10 % en masse) très probablement liés à des difficultés de maîtrise de la compensation de charge $[\text{F}^- \Leftrightarrow \text{O}^{2-}]$ [104].

L'introduction de l'uranium au sein de la structure apatitique a été tentée à maintes reprises. La préparation de $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0,33}\text{U}_{0,33}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{O}$ a mené à un système polyphasé constitué de $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ et de $(\text{U,Ca,Gd})\text{O}_{2-x}$, composés de structures identiques à celle de la fluorite et d'une très faible quantité d'apatite incorporant 0,5 atome d'uranium par unité formulaire après calcination à 1300-1400°C sous argon [105]. De manière à incorporer l'uranium tétravalent, Vance *et al.* ont préparé une apatite totalement silicatée et sont parvenus à préparer des échantillons de britholite de formule $\text{Ca}_2\text{Gd}_7\text{U}_{0,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ après calcination à 1350°C sous une atmosphère inerte ou réductrice (H_2 -3,5% - N_2) [106].

L'incorporation de l'uranium (VI) sous la forme de U^{6+} est également reportée dans la littérature. La préparation d'un tel composé a été réalisée à partir d'un mélange de UO_2 , de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et de CaF_2 calciné à 1380°C sous air pour favoriser l'oxydation de l'uranium. Celle-ci a mené à la formation de $\text{Ca}_{9,9}\text{U}_{0,1}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,8}$ (ce qui correspond à 2,2 % en masse d'uranium incorporé) [107]. Les analyses XANES et EXAFS réalisées sur un tel solide ont montré l'absence d'ion moléculaire uranyle. Ceci a été confirmé par des analyses Raman où la bande de vibration propre à la liaison $\text{U}=\text{O}$ n'a pas été observée. Ces études ont aussi montré que la substitution du calcium par l'uranium s'effectue préférentiellement au sein des sites Me

(I) de l'apatite, modifiant l'environnement du site avec passage d'une coordination (IX) à une coordination (VI).

Ouenzerfi *et al.* ont étudié l'incorporation de l'uranium (IV) dans $\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2$ et ont montré qu'il existait une limite à l'incorporation de l'uranium au sein de la structure [108]. Cette valeur s'établit autour de 0,48 atome d'uranium par unité formulaire. L'uranium en excès est alors présent sous forme de UO_2 et/ou de U_3O_8 . Seule la présence d'uranium (IV) a été mise en évidence à travers les caractérisations menées par spectroscopie Raman.

Plus récemment, Terra *et al.* ont montré que l'introduction de l'uranium à partir de UO_2 au sein de la structure apatitique était partielle en raison de la formation de $\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$ en tant que phase secondaire à partir de 800°C . Il a néanmoins été possible de préparer des britholites contenant jusqu'à 10 % en masse d'uranium. De manière à augmenter l'incorporation de l'uranium, les réactifs ont été pastillés après une étape de broyage mécanique puis calcinés à 1390°C pendant 6 heures. Dans ces conditions, l'uranate de calcium indésirable est principalement localisé à la surface de l'échantillon et peut être majoritairement éliminé par polissage de la pastille tandis que le taux d'incorporation de l'uranium augmente au sein du matériau. Un second procédé faisant intervenir l'incorporation simultanée du thorium et de l'uranium en utilisant les mêmes cycles de broyage mécanique ou de calcination a permis d'améliorer notablement le taux d'incorporation, ce dernier atteignant 92 à 100 % de la quantité escomptée [109].

En vue d'incorporer le plutonium au sein du matériau, l'introduction du cérium a été étudiée. Il est alors apparu, en utilisant les conditions de synthèse décrites précédemment par Terra *et al.* que le cérium est incorporé sous forme tri- et tétravalente au sein de la structure, conduisant à des solides de formule générale $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x-y}\text{Ce}^{\text{III}}_x\text{Ce}^{\text{IV}}_y(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ après calcination de 6 heures à 1390°C sous atmosphère inerte. Dans ces conditions et à la vue des paramètres de maille affinés, le cérium apparaît principalement sous le degré d'oxydation (IV) [9].

Vance *et al.* sont aussi parvenus à introduire du plutonium (IV) dans une britholite totalement silicatée, *i.e.* $\text{Ca}_{2,1}\text{Gd}_{7,3}\text{Pu}_{0,6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [106]. Dans des conditions réductrices (H_2/N_2), l'incorporation du plutonium (III) s'est avérée réalisable jusqu'à des taux d'incorporation de 80 % en masse au sein de solides de formulation $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8-x}\text{Pu}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (avec $x = 8$).

Ainsi, d'après les données reportées dans la littérature, seules des synthèses de britholites par voies sèches sont reportées dans la littérature. La nature du composé final désiré est obtenue en faisant varier les réactifs. Quelle que soit la synthèse retenue, les températures de calcination utilisées sont toujours comprises entre 1200 et 1400°C .

La densification de la britholite-Nd a toujours été effectuée par frittage. Audubert *et al.* [110] ont utilisé le procédé de synthèse mis au point par Boyer *et al.* [103]. La poudre résultant de la synthèse est alors broyée par attrition pendant 4 heures de manière à en augmenter la surface spécifique donc la réactivité [110], puis compactée par pastillage uniaxial à température ambiante sous une pression de 120 MPa. La calcination s'effectue pendant 6 heures à 1475°C. Des pastilles de densité relative voisine de 97 % (3% de porosité fermée) sont ainsi préparées. L'optimisation des conditions de frittage a été entreprise en remplaçant Nd_2O_3 par NdF_3 [98,105]. Pour des conditions de broyage identiques en terme de surfaces spécifiques résultantes, le frittage de la britholite-Nd préparée à partir de NdF_3 s'effectue pour des températures de près de 300°C inférieures à celles reportées pour des échantillons préparés à partir de Nd_2O_3 . Cette différence résulte probablement de la présence de CaF_2 résiduel lors des synthèses à partir de NdF_3 ; composé jouant le rôle de fondant et favorisant ainsi la densification du matériau. Les conditions optimales retenues pour le frittage de ces matériaux correspondent donc à une température de 1100°C et une durée de calcination de 4 heures. L'ajout de CaF_2 dans un mélange pulvérulent préparé à partir de Nd_2O_3 conduit aux mêmes conclusions en terme de frittage du matériau ($T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 4$ heures) [110].

Sur la base des résultats obtenus pour les britholites dopées avec du néodyme, la densification de britholites contenant du thorium a été entreprise par frittage à partir d'une poudre broyée mécaniquement. Le pastillage entrepris à température ambiante (200 – 800 MPa), suivi d'une calcination à 1390°C durant 6 heures, a permis d'atteindre des densités relatives comprises entre 94 et 97 % de la densité calculée. En revanche, ces dernières n'atteignent que 80 – 85 % dans le cas des échantillons de britholites contenant de l'uranium [104].

Seules quelques données relatives à la durabilité chimique des britholites sont reportées dans la littérature. La dissolution d'échantillons de britholite-Nd a été étudiée pour plusieurs valeurs de pH et pour des températures comprises entre 25°C et 100°C. La dissolution s'est révélée incongruente en raison du départ préférentiel des éléments les plus labiles tels que le calcium ou le fluor. Dans des conditions de fort renouvellement du lixiviat (conditions qualifiées de dynamiques), la vitesse d'altération du matériau, calculée à partir du relâchement du calcium, a été évaluée autour de $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,7$ et à 90°C [4]. Les vitesses de dissolution normalisées s'établissent entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $0,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 7 [111,112]. Lors de tests réalisés en systèmes clos, la précipitation du néodyme sous forme de rhabdophane en tant que phase néoformée a été démontrée [113]. En revanche, cette phase ne semble pas modifier la vitesse de dissolution des autres éléments constitutifs du matériau.

La résistance des britholites à l'irradiation a été la principale propriété déterminante dans le choix de ce matériau en tant que matrice de conditionnement spécifique des actinides. La simulation des noyaux de recul a été réalisée par bombardement d'ions Pb (320 keV) et He (160 keV) sur la fluoroapatite et la britholite-Nd [114,115]. Cette étude a mis en évidence que la présence de groupements phosphate était favorable au recuit des défauts engendrés par les particules α , contrairement à celle des groupements silicate [116]. De même, les ions hydroxyde, en substitution du fluor, semblent avoir un effet négatif sur le recuit des défauts.

I.2. Rappels concernant la dissolution de matériaux céramiques

I.2.1. Théories relatives à la dissolution de matériaux

L'étude de la dissolution de solides a souvent été menée par les géologues dans le cadre de la dissolution de minéraux. Différentes approches, toutes basées sur les théories du complexe activé ou de l'état de transition ont été proposées [117]. Selon cette théorie, la dissolution d'un matériau est contrôlée par la formation d'un composé intermédiaire, appelé complexe activé, entre les espèces en solution et le solide initial à la surface du solide. Certains auteurs ont appliqué cette théorie aux réactions de surface pour étudier la dissolution d'un matériau [118,119], d'autres ont utilisé la théorie de la chimie de coordination [120,121] ou ont combiné ces deux approches [122,123] pour aboutir à une loi plus générale et d'ordre macroscopique utilisant différents paramètres tels que la température, le milieu, ... [124-127].

Dans tous les cas, les auteurs ont étudié les réactions de surface intervenant à l'interface entre le solide et la solution et ont montré que la dissolution intervenait en plusieurs étapes. Après adsorption des espèces sur les sites actifs de la surface du solide, celles-ci réagissent entre elles ou avec les atomes du solide puis se détachent pour être finalement relâchées au sein de la solution. La dernière étape constitue l'étape limitante du processus de dissolution et contrôle la vitesse globale de dissolution du solide étudié. Les différentes approches utilisées sont résumées dans les paragraphes suivants.

I.2.1.1. Théorie de l'état de transition appliquée aux réactions de surfaces

Une approche permettant d'obtenir une loi générale décrivant la vitesse de dissolution d'un minéral réagissant avec une solution aqueuse a été développée par Aagaard et Helgeson [118,119]. L'étude de l'hydrolyse de matériaux silicatés impliquant les lois de la thermodynamique et la théorie de l'état de transition a permis d'établir une expression multiparamétrique de la vitesse de dissolution.

La réaction de dissolution peut être décrite comme une série de réactions élémentaires intervenant dans la réaction globale. Lors de chacune de ces étapes, la théorie de l'état de transition suppose la formation d'un complexe activé à l'équilibre avec les réactifs. La décomposition de ce complexe activé correspond à un processus irréversible. Les complexes activés correspondent à des molécules dans un état transitoire au sommet de la barrière énergétique relative à chaque réaction élémentaire. Ces associations d'atomes sont localisées sur certains sites actifs de la surface du solide initial et présentent une forte tendance à se dissocier à la surface pour finalement former les espèces présentes en solution. Aagaard *et al.* ont réussi à établir, à partir des vitesses relatives à toutes les réactions élémentaires et en supposant qu'il y avait une étape limitante (noté k), l'expression générale suivante de la vitesse de dissolution globale du solide :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) (1 - \exp(-A/\sigma RT)) \quad (11)$$

- Où : - ξ est l'avancement de la réaction globale ;
- k est la constante de vitesse de la réaction globale ($\text{g.m}^{-2}\text{j}^{-1}$) ;
 - S est la surface du solide (m^2) ;
 - a_i est l'activité du réactif i intervenant dans la réaction globale ;
 - $\nu_{i,k}$ est le coefficient stoechiométrique du réactif i intervenant dans la réaction de formation du complexe activé lors de l'étape limitante k ;
 - A est l'affinité chimique de la réaction globale.

A partir de l'équation précédente, les auteurs ont distingué deux conditions extrêmes, l'une proche et l'autre éloignée des conditions de saturation (donc de l'équilibre) [118,119].

Au voisinage de l'équilibre (*i.e.* pour une affinité chimique relativement faible), l'équation relative à la vitesse de dissolution s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) (-A/\sigma RT) \quad (12)$$

alors que loin de l'équilibre, cette équation devient :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) \quad (13)$$

Dans le cas d'une réaction de dissolution en milieu acide, l'affinité chimique étant très élevée loin de l'équilibre de la réaction, l'expression de la loi de dissolution devient :

$$\frac{d\xi}{dt} = k S a_{H^+}^{n_{H^+,k}} \quad (14)$$

Bien que cette théorie soit très bien adaptée aux réactions élémentaires, il semble néanmoins qu'elle soit difficile à adapter aux réactions globales de nombreux systèmes.

1.2.1.2. Théorie basée sur la chimie de coordination

Cette théorie, développée par Stumm *et al.* à partir de phases minérales telles que Al_2O_3 ou BeO , est basée sur la chimie de coordination à l'interface solide – solution [120,121]. En effet, la dissolution d'un solide dépend fortement de l'interaction entre les espèces présentes à sa surface et les ligands présents en solution qui fragilise les liaisons à la surface du solide.

Selon la théorie de l'état de transition, ces espèces de surface sont considérées comme des précurseurs du complexe activé. La vitesse de dissolution, notée V_d , est alors proportionnelle à la concentration de ces espèces de surface et s'exprime selon l'équation :

$$V_d = k \times C_j \quad (15)$$

où k représente la constante de vitesse de la réaction ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) et C_j ($mol.m^{-2}$), la concentration en espèces de surface j jouant le rôle de précurseurs du complexe activé.

Dans le cas de la dissolution d'un oxyde en milieu acide, faisant intervenir un nombre α d'étapes de protonation et un seul type de réaction entre les protons et les espèces de surface, l'équation de réaction de dissolution peut alors s'écrire :

$$V_d = k_H \times (C_H^S)^\alpha \quad (16)$$

où α est un nombre entier, C_H^S correspond à la concentration de protons à la surface du solide ($mol.m^{-2}$) et k_H correspond à la constante de vitesse de la réaction en présence de protons.

La plupart du temps, α est égal à la charge de l'ion central au sein du complexe activé. Cependant, si la réaction comporte plus d'une réaction élémentaire, cet exposant n'est plus entier. Cette relation peut aussi s'étendre aux ions hydroxyde et aux ligands présents en solution. Dans ces conditions, l'expression globale de la réaction de dissolution s'exprime :

$$V_d = k_H \times (C_H^S)^\alpha + k_{OH} \times (C_{OH}^S)^\beta + k_L \times (C_L^S)^\gamma \quad (17)$$

Où k_{OH} est la constante de vitesse relative à la concentration en ions hydroxyde, k_L la constante de vitesse relative aux ligands, C_{OH}^S et C_L^S les concentrations en ions hydroxyde et

en ligands présents à la surface du solide et α , β et γ sont des nombres entiers, pouvant respectivement être assimilés aux ordres partiels par rapport aux protons, aux ions hydroxydes et aux ligands.

Quelques incertitudes subsistent cependant quant à cette approche, notamment en ce qui concerne la valeur de α [128]. En effet, bien qu'il soit relativement aisé de déterminer la charge du cation central, il n'en demeure pas moins délicat d'évaluer les concentrations des espèces présentes à la surface des solides considérés, surtout lorsque ces derniers présentent de faibles surfaces spécifiques ce qui est le cas des matériaux étudiés au cours de ce travail.

I.2.1.3. Théorie combinant l'état de transition et la chimie de coordination

Chou *et al.* ont proposé une étude combinant les deux approches résumées précédemment [122,123]. La réaction globale est alors considérée comme une série de réactions élémentaires résultant de l'activation d'un complexe de surface. Le complexe présent à la surface du solide forme alors une solution solide avec le solide initial.

En considérant les espèces A, B, C et D présentes à la surface du solide, l'équilibre mis en jeu peut alors simplement s'écrire :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime alors :

$$K = \left(\frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^n \times \frac{a_D^d}{a_B^b} \quad (19)$$

a_B et a_D correspondent aux activités des espèces B et D en solution, N_A et N_C aux fractions molaires des espèces A et C à la surface du solide, et n à l'exposant lié à l'excès d'enthalpie ω résultant du mélange des espèces de surface avec le minéral et défini par l'expression :

$$n = 1 - \omega / 2RT \quad (20)$$

La vitesse de dissolution s'exprime alors en utilisant la théorie de la chimie de coordination selon :

$$V_d = k \times C^* \quad (21)$$

où k correspond à la constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et C^* à la concentration du complexe activé présent à la surface du solide (mol.m^{-2}).

En supposant que $a = c = 1$ et en tenant compte de la relation entre les fractions molaires $N_A + N_C = 1$ avec $N_C \ll 1$ (faible quantité de complexes de surface par rapport au nombre de sites actifs disponibles), il est alors possible d'exprimer la vitesse de dissolution sous la forme :

$$V_d = k' \times s \times K^{1/n} \times \frac{a_B^{b/n}}{a_D^{d/n}} \quad (22)$$

où k' représente la constante de vitesse de la réaction, incluant la constante d'équilibre de formation du complexe activé à partir du complexe de surface C et s le nombre de sites disponibles par unité de surface pour la formation du complexe activé.

Le principal problème associé à cette théorie repose sur l'hypothèse formulée quant à la formation d'une solution solide entre le complexe activé et le solide initial à l'interface solide / solution, ce qui peut générer des erreurs d'interprétation des résultats vis-à-vis de l'excès d'enthalpie.

I.2.1.4 Approche expérimentale développée par A.C. Lasaga

En utilisant des données expérimentales, Lasaga a proposé une expression de la vitesse de dissolution d'un minéral [124,125], en fonction de plusieurs de paramètres macroscopiques. L'expression de la vitesse V_d est donnée par :

$$V_d = k_0 \times S \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \times a_{H^+}^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod_i a_i^{n_i} \times f(\Delta_R G) \quad (23)$$

avec k_0 : constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;

S : surface réelle du solide (m^2) ;

E_A : énergie d'activation apparente de la réaction globale de dissolution (kJ.mol^{-1}) ;

a_i : activité de l'espèce i en solution ;

n_i : ordre partiel de la réaction globale par rapport à l'espèce i ;

$g(I)$: dépendance de la vitesse de dissolution avec la force ionique du milieu ;

$f(\Delta_R G)$: dépendance de la vitesse de dissolution avec la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissolution, c'est à dire avec la déviation par rapport à l'équilibre.

Cette expression met en jeu le produit des activités des différentes espèces présentes en solution et donc les activités des espèces agissant comme catalyseurs ou inhibiteurs et susceptibles d'être présentes en solution. Cependant, en l'absence de catalyseurs ou d'inhibiteurs, la vitesse de dissolution est nulle ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

L'expression de la loi de dissolution aurait donc dû prendre en compte une somme d'activités plutôt que leur produit.

Cette loi de vitesse indique que les mécanismes de sorption et de désorption des espèces sur les sites de surface actifs sont de nature simple. En utilisant ces conditions, Lasaga a montré que la vitesse peut s'exprimer en fonction d'un certain nombre de paramètres tels que ceux décrits dans le chapitre ci-après.

I.2.2. Grandeurs et expressions utilisées au cours de ce travail

I.2.2.1. Expression de la vitesse de dissolution normalisée d'un matériau

La comparaison des vitesses de dissolution obtenues expérimentalement est généralement rendue difficile du fait de la diversité des solides, de leur réactivité et de la nature des milieux dans lesquels sont effectués les tests de lixiviation. Afin de résoudre partiellement ce problème, il est apparu important d'utiliser des notions fréquemment mentionnées dans la littérature et faisant intervenir la normalisation des données expérimentales par rapport à certains paramètres tels que le pourcentage massique et la surface de contact entre le solide et la solution.

C'est ainsi que la perte de masse normalisée d'un solide, notée $N_L(i)$, et exprimée en g.m^{-2} , a été introduite pour décrire le passage d'un élément constitutif du matériau considéré i , vers la solution lors de la dissolution d'un matériau. Celle-ci peut être calculée d'après la formule :

$$N_L(i) = \frac{m_i}{f_i \times S} \quad (24)$$

où m_i représente la quantité totale de i mesurée en solution (g) ;

S , la surface initiale de l'échantillon (m^2) ;

f_i , la fraction massique de l'élément i au sein du solide.

Cette équation peut alors être dérivée par rapport au temps ce qui conduit à la vitesse de dissolution normalisée, également appelée taux de lixiviation normalisé, notée $R_L(i)$ et exprimée en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$.

$$R_L(i) = \frac{dN_L(i)}{dt} = \frac{1}{f_i \times S} \times \frac{dm_i}{dt} \quad (25)$$

La vitesse de dissolution normalisée est donc obtenue par régression linéaire de l'évolution de la perte de masse normalisée (elle correspond à la pente de la droite représentant l'évolution de $N_L(i)$).

Il est aussi possible de déterminer la perte de masse normalisée de la matrice par analogie à celle d'un élément particulier du matériau. Celle-ci peut s'écrire :

$$N_L(m) = \frac{m}{S} = \sum_i f_i \times N_L(i) \quad (26)$$

où m représente la masse de la matrice dissoute. La vitesse de lixiviation normalisée du matériau devient alors:

$$R_L(m) = \frac{dN_L(m)}{dt} = \frac{1}{S} \times \frac{dm}{dt} \quad (27)$$

La dissolution d'un matériau est qualifiée de stœchiométrique lorsque tous les éléments sont relâchés à la même vitesse et de sélective dans le cas contraire où certains éléments seraient préférentiellement relâchés au sein du lixiviat. Par ailleurs, il est dit d'une dissolution qu'elle est congruente lorsque les éléments relâchés en solution présentent les mêmes rapports stœchiométriques que ceux du solide et lorsque la dissolution n'est pas accompagnée de la précipitation de phases secondaires. Une dissolution congruente est donc nécessairement stœchiométrique. Dans le cas où la dissolution est congruente, les vitesses de dissolution normalisées $R_L(i)$ et $R_L(m)$ sont égales et l'élément i peut être considéré comme bon "traceur" de l'altération. La vitesse de dissolution normalisée correspond alors à la pente de la droite obtenue lors du relâchement de n'importe quel élément constitutif du matériau. Dans ces conditions, l'évolution d'un seul élément est suffisante pour déterminer la vitesse de dissolution globale du matériau.

La littérature fait état du fait que le coefficient directeur dN_L/dt est constant au cours du temps lors d'une dissolution congruente. Cependant, un lavage préalable des échantillons dans le milieu d'étude est souvent nécessaire de manière à éliminer les phases résiduelles issues de la synthèse, lesquelles peuvent perturber la détermination de la vitesse de dissolution normalisée des échantillons étudiés [125]. En effet, les premiers jours de lixiviation sont souvent marqués par une augmentation de la quantité d'espèces en solution dont les phases résiduelles sont généralement responsables, en raison de leur moindre durabilité chimique par rapport au matériau d'étude. Cette observation est plus fréquente sur les produits pulvérulents que sur les échantillons frittés en raison de plus grandes surfaces en contact entre le solide et la solution.

Dans le cas où intervient la précipitation de phases secondaires simultanément à la dissolution du matériau d'étude, la dissolution est alors qualifiée d'incongruente. L'expression de la vitesse normalisée apparente, accessible expérimentalement, s'exprime alors de la manière suivante :

$$R_A = R_L - \sum_i R_{p_i} \quad (28)$$

Où R_A représente la vitesse de dissolution normalisée apparente ;

R_L la vitesse de dissolution normalisée ;

R_{p_i} la vitesse de précipitation des phases secondaires i .

Les différents cas de figure pouvant se présenter lors de la dissolution d'un matériau peu soluble sont rassemblés sur la Figure I.7. La forte augmentation de la perte de masse normalisée observée lors des premiers jours est associée à la dissolution de phases résiduelles de synthèse, généralement plus solubles, et non à l'altération du matériau lui-même. La première partie de la courbe est caractéristique de la congruence de la dissolution lors des premiers jours de lixiviation tandis qu'une étape incongruente est généralement observée dans un second temps, consécutivement à la précipitation de phase(s) néoformée(s) à saturation du lixiviat. Si la phase néoformée est moins riche en élément i que le matériau initial, la perte de masse normalisée continue d'augmenter mais plus faiblement, conduisant à une diminution de la vitesse de dissolution normalisée apparente. Si la phase néoformée présente la même stoechiométrie que celle du solide initial, la perte de masse normalisée apparaît constante, conduisant à une vitesse de dissolution normalisée apparente nulle. Le dernier cas correspond à une phase néoformée enrichie en élément i par rapport au solide initial. Il s'en suit alors une diminution de la perte de masse normalisée apparente du matériau.

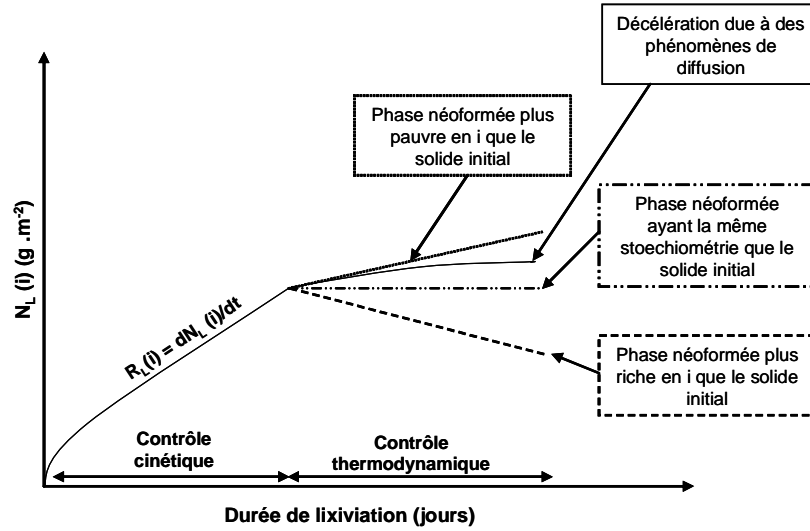


Figure I.7. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(i)$ obtenue lors de la dissolution d'un matériau peu soluble [28].

I.2.2.1.1. Influence de la surface de contact entre le solide et la solution

La surface de contact entre un échantillon et la solution lixiviante constitue un paramètre fondamental lors de la dissolution d'un matériau. Cette surface est déterminée à l'aide de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) par adsorption d'espèces gazeuses. La vitesse de dissolution du matériau r ($\text{g} \cdot \text{j}^{-1}$) est directement proportionnelle à la surface selon la relation ci-dessous, le coefficient de proportionnalité correspondant à la vitesse de dissolution normalisée du matériau.

$$r = \frac{dm}{dt} = R_L \times S \quad (29)$$

I.2.2.2. Influence de la température sur la vitesse de dissolution normalisée

La température influence significativement la vitesse de dissolution d'un matériau. De nombreuses lois ont montré la dépendance de la vitesse de dissolution avec la température à travers la définition de l'énergie d'activation [129]. Une approche macroscopique utilisant la loi d'Arrhénius a permis d'établir la relation suivante :

$$R_L = k \times e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \quad (30)$$

où k représente la constante de vitesse normalisée indépendante de la température ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et E_{app} , correspond à l'énergie d'activation apparente relative à la dissolution du matériau.

La notion d'énergie d'activation apparente est généralement utilisée afin de la différencier de l'énergie d'activation classique d'une réaction élémentaire [124]. Cette terminologie traduit la complexité de la relation entre la constante de vitesse et la température. Des théories détaillées montrent que l'énergie d'activation apparente et la constante cinétique peuvent être dépendantes de la température. Toutefois, des régressions linéaires satisfaisantes sont obtenues en reportant la variation de $\ln(R_L)$ en fonction de $1/T$. Selon l'équation précédente, la pente de la droite permet d'accéder à l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution.

I.2.2.3. Influence du pH sur la vitesse de dissolution normalisée

L'acidité du milieu lixiviant constitue un autre paramètre d'importance et correspond à l'un des plus étudiés [118,123,128,130,131]. Les études ont souvent été menées en milieux acides puis basiques.

La plupart des matériaux sont caractérisés par une augmentation de leur vitesse de dissolution avec la concentration en protons. En effet, la présence de protons permet de créer des liaisons fortement polarisées, à proximité de l'ion central, favorisant ainsi le relâchement d'un groupe cationique en solution. D'après la littérature, la vitesse de dissolution apparaît proportionnelle à l'activité des protons à la puissance de l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ . La vitesse de lixiviation normalisée, alors notée R_H ($g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$), s'exprime comme suit :

$$R_H = k' \times (a_{H_3O^+})^n \times e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \quad (31)$$

où k' , est la constante apparente de vitesse normalisée de la réaction à $pH = 0$;

$a_{H_3O^+}$, est l'activité de H_3O^+ ;

n , est l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à H_3O^+ .

Cette expression est néanmoins simplifiée lors d'un travail réalisé à température constante puisque l'équation prend alors la forme :

$$R_H = k_T' \times (a_{H_3O^+})^n \quad (32)$$

où k_T' ($g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$) représente alors la constante de vitesse de dissolution normalisée indépendante du pH mais dépendante de la température. Elle correspond à des tests de dissolution entrepris à $pH = 0$, *i.e.*, lorsque l'activité des protons est égale à 1. L'ordre partiel par rapport aux protons n est généralement compris entre 0 et 1 [128].

D'une manière générale, de nombreux auteurs se sont penchés sur la raison d'une dépendance fractionnaire de la vitesse de dissolution par rapport à la concentration en protons

[121,128,132]. Il semble que celle-ci puisse être expliquée par la décomposition d'un complexe activé dont la concentration en surface dépend de la concentration de protons en solution. Néanmoins, l'interprétation de n mérite une certaine prudence.

Par ailleurs, l'utilisation de la concentration en protons est souvent plus aisée que celle des activités respectives. De cette manière, l'expression de la vitesse de dissolution normalisée peut s'écrire :

$$R_H = k_T' \times \left(\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+] \right)^n = k_{T,I}' \times [H_3O^+]^n \quad (33)$$

où k_T' est la constante apparente de vitesse de la réaction à pH = 0 dépendante de la température ;

$\gamma_{H_3O^+}$, le coefficient d'activité de H_3O^+ ;

$k_{T,I}'$ est définie par $k_{T,I}' = k_T' \times (\gamma_{H_3O^+})^n$. Elle correspond à la constante apparente de

vitesse de la réaction de dissolution à pH = 0, dépendante de la température et de la force ionique du milieu.

L'étude de la dissolution de matériaux en milieux basiques a montré que la vitesse de dissolution était dépendante de la concentration en ions hydroxyde au sein de la solution. La vitesse de dissolution peut alors s'exprimer de la manière suivante [121,123]:

$$R_{OH} = k_T'' \times (a_{OH^-})^m \quad (34)$$

où k_T'' représente la constante apparente de vitesse à pH = 14 et dépendante de la température. Elle correspond à la vitesse de dissolution normalisée obtenue expérimentalement à pH = 14, lorsque l'activité des ions hydroxyde est égale à 1 ;

a_{OH^-} , représente l'activité des ions hydroxyde dans la solution ;

m , est l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde.

La littérature fait généralement état d'un ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde compris entre 0 et 1. Ces études ont souvent montré que les valeurs de n et m étaient voisines, ce qui tend à montrer que la concentration en complexe activé à la surface des matériaux dépend de manière analogue de la concentration en protons et de celle des ions hydroxyde au sein de la solution. De la même manière, l'utilisation des concentrations à la place des activités paraît davantage appropriée aux expériences de lixiviation ce qui conduit à l'expression suivante :

$$R_{OH} = k_T'' \times \left(\gamma_{OH^-} [OH^-] \right)^m = k_{T,I}'' \times [OH^-]^m \quad (35)$$

où $k_T'' = k_T' \times \gamma_{OH^-}^m$ correspond à la constante apparente de vitesse normalisée définie pour un milieu basique, une force ionique, et une température donnés. Elle correspond à la vitesse de dissolution normalisée obtenue pour une concentration en ions hydroxyde égale à 1M.

I.2.2.4. Influence des espèces présentes en solution sur la vitesse de dissolution normalisée

Comme cela a déjà été évoqué, la présence de ligands en solution peut influencer la vitesse de dissolution normalisée d'un matériau. Pour qu'un ligand présente une influence sur la dissolution, celui-ci doit être porteur de charges négatives ou d'une densité électronique. Cette densité de charges négatives affaiblit alors les liaisons entre les éléments constitutifs du solide (liaison métal – oxygène par exemple) et facilite par conséquent le départ de cations ou de groupes cationiques du matériau dissous [133]. Les constantes de complexation des ligands présentent donc, pour la plupart des solides, une influence sur leur dissolution et plus elles seront élevées, plus la complexation anions-cations sera aisée et par conséquent, plus la dissolution des matériaux sera rapide. De manière symétrique, la présence de cations en fortes concentrations dans une solution lixivante présentera elle aussi une influence sur la dissolution des matériaux. Les constantes de complexation de divers ligands avec les ions U^{4+} , Th^{4+} , et UO_2^{2+} sont reportées dans le Tableau I.7. Il est donc important lors de tests de dissolution d'étudier l'influence de divers milieux acides, ce qui a été réalisé au cours de ce travail.

Tableau I.7. Valeurs des constantes de complexation des ions Th^{4+} , U^{4+} et UO_2^{2+} par les ions nitrate, chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate et hydrogénophosphate.

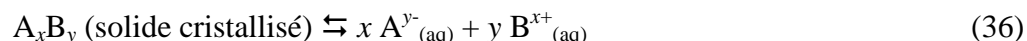
| | $\log \beta_l^*$ | | | | | |
|--|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | NO_3^- | Cl^- | SO_4^{2-} | HSO_4^- | PO_4^{3-} | HPO_4^{2-} |
| <i>Th^{4+} [134,135]</i> | 0,67 | 0,25 | $3,3 \pm 0,1$ | N.C. | N.C. | 15,7 |
| <i>U^{4+} [136]</i> | $1,47 \pm 0,13$ | $1,72 \pm 0,13$ | $3,8 \pm 0,1$ | $2,41 \pm 0,05$ | N.C. | N.C. |
| <i>UO_2^{2+} [136]</i> | $0,30 \pm 0,15$ | $0,17 \pm 0,02$ | $1,85 \pm 0,10$ | $0,88 \pm 0,06$ | $13,23 \pm 0,15$ | $7,24 \pm 0,26$ |

* Si l'on considère un cation M^{n+} et un anion B^{m-} , la constante β_l correspond à l'équilibre : $M^{n+} + B^{m-} \rightleftharpoons MB^{(n-m)+}$
N.C. : valeur non connue

I.2.3. Contrôle des concentrations élémentaires par la précipitation de phases secondaires en conditions saturantes

I.2.3.1. Définition du produit de solubilité

Lors d'une réaction chimique en phase hétérogène solide – liquide, l'équilibre entre les deux phases peut être décrit par la réaction :



La constante thermodynamique associée à cet équilibre correspond au produit de solubilité, noté $K_{s,0}^\circ$, dans les conditions standard à force ionique nulle [137]. L'application de la loi d'action de masse conduit alors à l'expression :

$$K_{s,0}^\circ = (a_{A^{y-}})^x \times (a_{B^{x+}})^y \quad (37)$$

où $a_{A^{y-}}$ et $a_{B^{x+}}$ correspondent aux activités associées à A^{y-} et B^{x+} en solution.

Dans certaines conditions (domaine des faibles concentrations), les activités peuvent être assimilées aux concentrations. Les coefficients d'activités sont alors égaux à 1 et le produit de solubilité s'exprime :

$$K_{s,0}^\circ = [A^{y-}]^x \times [B^{x+}]^y \quad (38)$$

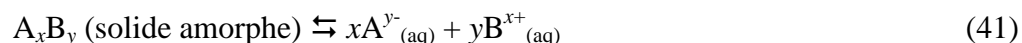
Lorsqu'un composé est mis au contact d'une solution ne contenant pas les ions constitutifs du solide, il existe à une température donnée, une concentration à partir de laquelle l'équilibre est atteint où le solide ne peut plus être dissous. Cette concentration (exprimée en mol.L^{-1} ou en g.L^{-1}) est appelée solubilité du composé. Elle est notée S et est reliée aux concentrations à l'équilibre selon :

$$S = [A^{y-}]/x = [B^{x+}]/y \quad (39)$$

Il en résulte alors la relation simple suivante entre la solubilité et le produit de solubilité d'un sel :

$$K_{s,0}^\circ = (xS)^x (yS)^y = x^x y^y S^{x+y} \quad (40)$$

Dans le cas d'un solide amorphe l'équilibre de dissolution peut s'écrire :



La constante thermodynamique associée à cet équilibre est appelée “produit de solubilité conventionnel”, notée $K_{s,0}^{\circ*}$, dans les conditions standards à force ionique nulle. La pertinence de la notion de constante thermodynamique associée peut être considérée comme légitime. En effet, si les données thermodynamiques permettant de passer du solide amorphe au solide cristallisé sont connues, il est alors possible d'établir une relation entre $K_{s,0}^{\circ*}$ et $K_{s,0}^{\circ}$.

1.2.3.2. Détermination expérimentale du produit de solubilité

Il est possible de déterminer le produit de solubilité $K_{s,0}^{\circ}$ (ou $K_{s,0}^{\circ*}$) à partir des concentrations des espèces présentes en solution lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Deux méthodes de détermination sont alors envisageables. Celles-ci reposent sur la réversibilité de la réaction associée à l'équilibre considéré. La première est qualifiée d'approche par sur – saturation et la seconde correspond à une approche par sous – saturation.

1.2.3.2.1. Approche par sur-saturation

Lors d'une approche par sur-saturation, les espèces associées à la précipitation du solide étudié sont introduites en solution dans les conditions stœchiométriques. L'évolution des concentrations des espèces conduit alors à l'établissement d'un palier, traduisant l'atteinte d'un équilibre thermodynamique associé. Il est alors possible de déterminer le produit de solubilité associée à cet équilibre à partir de l'équation (38).

1.2.3.2.2. Approche par sous-saturation

Dans le cadre d'une approche par sous-saturation, le solide étudié est introduit dans de l'eau déionisée. Lorsque la dissolution du solide s'arrête et qu'un palier est atteint, l'équilibre thermodynamique de précipitation du sel l'est aussi, et les concentrations mesurées permettent d'accéder à la détermination du produit de solubilité du solide étudié. Un schéma permettant de résumer ces deux approches est présenté sur la Figure I.8. Pour chaque approche, la détermination précise du produit de solubilité requiert différentes mesures sont réalisées de manière à vérifier que les concentrations sont constantes.

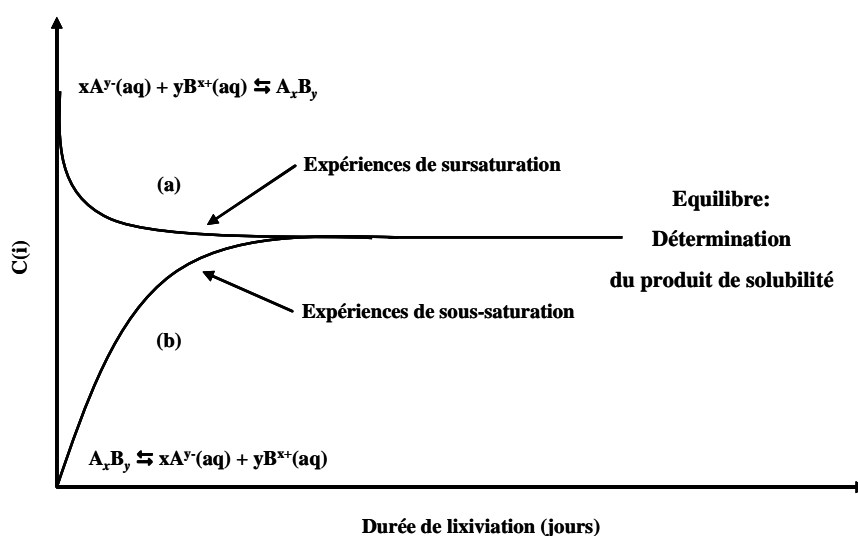


Figure I.8. Evolution de la concentration d'un élément *i* (constitutif d'un composé) en solution lors de la formation d'un précipité à travers une approche par sursaturation (a) et sous-saturation (b).

La détermination du produit de solubilité requiert donc l'existence d'un équilibre réversible conduisant explicitement à considérer que la phase étudiée est stable dans les conditions expérimentales retenues pour l'étude. Cela nécessite, par exemple, l'absence de phases secondaires connexes, lesquelles pourraient perturber la détermination des concentrations à l'équilibre *via* l'établissement d'équilibres simultanés et concurrents.

Il est important de signaler les restrictions associées à ce type d'expériences. En effet, plusieurs des solides étudiés au cours de ce travail ne sont généralement pas stables thermodynamiquement dans les conditions de lixiviation choisies. L'association des espèces dissoutes à pression et température ambiantes ne peut donc pas conduire à la précipitation du solide initial ce qui implique l'absence de réversibilité de l'équilibre. Le rôle de la matrice de conditionnement elle-même (telle que la britholite ou la solution solide monazite / brabantite) n'intervient alors qu'à travers le contrôle cinétique des relâchements élémentaires au sein de la solution mais ne joue pas de rôle sur l'atteinte des conditions de saturation au sein du lixiviat (rôle assuré par les phases secondaires précipitées en aval de la réaction de dissolution).

Références Bibliographiques

- [1] N. Dacheux, C. Fillet, X. Deschanel, G. Blondiaux, RGN n°6, Novembre – Décembre **2006**
- [2] B.D. Begg, E.R. Vance, R.A. Day, M. Hambley, S.D. Conradson, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX*", Eds. W.J. Gray & I.R. Triay, 465, 352, **1997**.
- [3] C. Fillet, S. Camaro, *Rapport technique CEA/DCC/DRRV n°99.012*, **1999**.
- [4] C. Guy, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, *C. R. Physique*, 3, 827, **2002**.
- [5] P. Bayliss, F. Mazzi, R. Munno, T.J. White, *J. Mineral. Magazine*, 53, 565, **1989**.
- [6] H.J. Rossel, *J. Solid State Chem.*, 38, **1992**.
- [7] International Centre for Diffraction Data, Fiche JCPDS n° 84-0163.
- [8] A.A. Coelho, R.W. Cheary, K.L. Smith, *J. Solid State Chem.*, 129, 346, **1997**.
- [9] O. Terra dans : " *Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium (β -PDT)* ", Thèse de l'Université Paris Sud-11, IPNO-T-05-03, **2005**
- [10] E.R. Vance, C.J. Ball, M.G. Blackford, D.J. Cassidy, K.L. Smith, *J. Nucl. Mater.*, 175, 58, **1990**
- [11] E.R. Vance, G.R. Lumpkin, M.L. Carter, D.J. Cassidy, C.J. Ball, R.A. Day, B.D. Begg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(7), 1853, **2002**.
- [12] F. Jorion, T. Advocat, X. Deschanel, G. Leturcq, P. Coste, T. Marcillat, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [13] B.D. Begg, E.R. Vance, B.A. Hunter, J.V. Hanna, *J. Mater. Res.*, 13, 3181, **1998**.
- [14] G. Leturcq, P.J. McGlinn, K.P. Hart, T. Advocat, C. Barbe, G.R. Lumpkin, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*", Eds. K.P. Hart & G.R. Lumpkin, 663, **2001**.
- [15] A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 2, 287-305, **1981**.
- [16] R.C. Ewing, W.J. Weber, W. Lutze dans : " *Ceramics: durability and radiation effects* ", report CONF-951259, **1995**
- [17] X. Deschanel, V. Broudic, C. Jegou, S. Peugeot, D. Roudil, F. Jorion, T. Advocat, dans : "*Atalante 2004 Advances for Future Nuclear Fuel Cycles*", CD-Rom, **2004**.
- [18] B.D. Begg, E.R. Vance, S.D. Conradson, *J. Alloys Compds*, 271, 221, **1998**.
- [19] J. Shankar, P.G. Khubchandani, *Anal. Chem.*, 29, 1375, **1957**.
- [20] A. Burdese, M. Borlera, *Ann. Chim. Roma*, 53, 344, **1963**.
- [21] K.R. Laud, F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 296, **1971**.
- [22] I.V. Tananaev, I.A. Rozanov, E.N. Beresnev, *Inorg. Mater. (USSR)*, 12, 748, **1976**.
- [23] P. Bénard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Quarton, *Chem. Mater.*, 8, 181, **1996**.
- [24] E. Pichot, J. Emery, M. Quarton, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 36, 1347, **2001**.
- [25] N. Dacheux, dans : "*Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium : synthèses, caractérisations et lixiviation*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-95-04, **1995**.

- [26] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique ; aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00-09, **2000**.
- [27] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *Radiokhimiya*, 43, 16, **2001**.
- [28] N. Dacheux, dans : "*Chimie des phosphates d'actinides tétravalents. Le PDT en tant que matrice d'immobilisation des actinides*", Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud-11, IPNO T-02-03, **2002**.
- [29] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 252, 179, **1998**.
- [30] N. Dacheux, R. Podor, B. Chassigneux, V. Brandel, M. Genet, *J. Alloys Compds*, 271, 236, **1998**.
- [31] N. Dacheux, A.C. Thomas, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 257, 108, **1998**.
- [32] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, K. Bak, C. Berthier, *New J. Chem.*, 20, 301, **1996**.
- [33] J.M. Cleveland, dans : "*The chemistry of plutonium*", Ed. Gordon & Breach Science Publishers, New-York, **1970**.
- [34] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, R. Podor, *J. Solid State Chem.*, 159, 139, **2001**.
- [35] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, V. Brandel, R. Podor, P. Le Coustumer, *J. Nucl. Mater.*, 335, 397, **2004**.
- [36] N. Dacheux, S. Gandjean, J. Rouselle, N. Clavier, *Inorg. Chem.*, sous presse, **2007**.
- [37] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid State Chem.*, 177, 4743, **2004**.
- [38] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, **1976**.
- [39] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou de Kerdaniel, L. Aranda, R. Podor, *Chem. Mater.*, 16, 3357, **2004**.
- [40] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.*, 14, 2953, **2002**.
- [41] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 281, 91, **2000**.
- [42] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**.
- [43] N. Clavier, dans : "*Elaboration de Phosphate-Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU / monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.
- [44] C. Tamain, F. Garrido, L. Thomé, N. Dacheux, A. Özgümüş *J. Nucl. Mater.*, sous presse, doi:10.1016/j.jnucmat.2007.06.017, **2007**.
- [45] C. Tamain, N. Dacheux, F. Garrido, A. Habert, N. Barré, A. Özgümüş and L. Thomé, *J. Nucl. Mat.*, 358, 190, **2006**.
- [46] L.A. Boatner, B.C. Sales, dans : "*Radioactive Wasteforms for the Future*", Eds. W. Lutze & R.C. Ewing, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, p. 495, **1988**.
- [47] L.A. Boatner, *Review in mineralogy and chemistry*, 48, 87, **2002**.
- [48] J.M. Montel, J. Kornprobst, D. Vielzeuf, *Journal of Metamorphic Geology*, 3, 335, **2000**.
- [49] H.J. Förster, *American Mineralogist*, 83, 259, **1998**.
- [50] H.J. Förster, D.E. Harlov, *Mineralogical Magazine*, 63, 587, **1999**.

- [51] R.G. Jonasson, G.M. Bancroft, H.W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2133, **1985**.
- [52] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**.
- [53] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assolant, F. Audubert, *J. Solid State Chem.*, 177, 1302, **2004**.
- [54] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta*, 95, 231, **1984**.
- [55] G.W. Beall, L.A. Boatner, D.F. Mullica, W.O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 101, **1981**.
- [56] G.J. Pepin, E.R. Vance, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2807, **1981**.
- [57] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineral.*, 80, 21, **1995**.
- [58] R. Podor, dans : "*Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères*", Thèse de l'Université de Nancy I, N° 450, **1994**.
- [59] D. Rose, *N. Jb. Miner. Mh.*, H 6, 247, **1980**.
- [60] R. Podor, M. Cuney, *Am. Miner.*, 82, 765, **1997**.
- [61] J.M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**.
- [62] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen-Trung, *Am. Miner.*, 80, 1261, **1995**.
- [63] J. Drozdzyński, *Inorg. Chim. Acta*, 32, L83, **1979**.
- [64] C.W. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6347, **1957**.
- [65] A.S. Aloy, E.N. Kovarskaya, T.I. Koltsova, S.E. Samoylov, dans : "*Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*", ASME, **2001**.
- [66] C. Keller, K.H. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1253, **1965**.
- [67] D. Rai, A.R. Felmy, R.W. Fulton, *Radiochim. Acta*, 56, 7, **1992**.
- [68] F. Weigel, H. Hauy, *Radiochim. Acta*, 4, 327, **1965**.
- [69] D.E. Hobart, G.M. Begun, R.G. Haire, H.E. Hellwege, *J. Raman Spectro.*, 14, 59, **1983**.
- [70] R. Podor, M. François, N. Dacheux, *J. Solid State Chem.*, 172, 66, **2003**.
- [71] T. Muto, R. Merowitz, A.M. Pommer, T. Murano, *J. Am. Mineral.*, 44, 633, **1959**.
- [72] R.S. Feigelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 257, **1964**.
- [73] K.L. Kelly, G.W. Beall, J.P. Young, L.A. Boatner, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management*", Eds J.G. Moore, New York, Vol. 3, 189, **1981**.
- [74] D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, G.A. Wilson, *Lanthanide and Actinide Res.*, 3, 51, **1989**.
- [75] L.A. Boatner, G.W. Beall, M.M. Abraham, C.B. Finch, P.G. Hurray, M. Rappaz, dans : "*Scientific Basis for Nuclear Waste Management*", Eds C.J.M. Northrup Jr., New York, Vol. 2, 289, **1980**.
- [76] J.M. Montel, J.L. Devidal, *EUG XI, Symposium PCM6*, Cambridge Publication, 680, **2001**.
- [77] G.T. Seaborg, dans : "*Plutonium Chemistry*", Eds. W.T. Carnall & G.R. Choppin, ACS, Washington, **1983**.
- [78] C.E. Bamberger, R.G. Haire, H.E. Hellwege, G.M. Begun, *J. Less Common Metals*, 97, 349, **1984**.
- [79] C.E. Bamberger, G.M. Begun, J. Brynestad, J.F. Land, *Radiochim. Acta*, 31, 57, **1982**.
- [80] G.J. McCarthy, W.B. White, D.E. Pfoertsch, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1239, **1978**.
- [81] G.J. Pepin, E.R. Vance, G.J. McCarthy, *Mat. Res. Bull.*, 16, 627, **1981**.
- [82] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, C. Musikas, *J. Mat. Sc. Let.*, 7, 1315, **1988**.

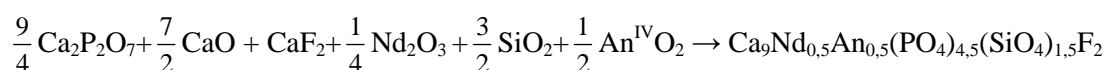
- [83] S. Lucas, dans : "*Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques*", Thèse de l'Université de Limoges, n°12, **2003**.
- [84] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assolant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 279, **2006**
- [85] E.H. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, **2002**.
- [86] F. Poitrasson, E. Oelkers, J. Schott, J.M. Montel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2207, **2004**.
- [87] R.C. Ewing, R.F. Haaker, *Nucl. Chem. Waste Management*, 1, 51, **1980**.
- [88] F.G. Karioris, K.A. Gowda, L. Cartz, *Radiat. Eff. Lett.*, 58, 1, **1981**.
- [89] B.E. Burakov, M.A. Yagovkina, V.M. Garbuzov, A.A. Kitsay, V.A. Zirlin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds J.M. Hanchar, S. Stroes-Gascoyne, L. Browning, Vol. 824, CC 4.1.1, **2004**.
- [90] L. Boyer, J-M. Savariault, J. Carpéna, J.L. Lacout, *Acta Cryst.*, C54, 1057, **1998**.
- [91] K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R. Young, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1331, **1972**.
- [92] L. Boyer, B. Piriou, J. Carpéna, J.L. Lacout, *J. Alloys Compds*, 311, 143, **2000**.
- [93] V. Louis-Achille, dans : "*Etude par modélisation atomistique de l'incorporation de lanthanides dans le réseau cristallin d'une apatite phosphocalcique*", Thèse de l'Université Paris VI, **1999**.
- [94] C. Meis, *J. Nucl. Mater.*, 289, 167, **2001**.
- [95] V. Sère, dans : "*Géochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs*", Thèse de l'Université Paris VII, **1996**.
- [96] R.C. Ewing, L.M. Wang, W.J. Weber, *Materials Research Society Proceeding*, 373, 347, **1995**.
- [97] J. Carpéna, J.L. Lacout, *L'Actualité Chimique*, 2, 3, **1997**.
- [98] J. Carpéna, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 100, 1237, **1988**.
- [99] J. Carpéna, dans : "*Advances in Fission-Track Geochronology*", Eds P. Van den haute et F. De Corte, Kluwer Academic Publishers, 81, **1998**.
- [100] J. Carpéna, L. Boyer, J.L. Lacout, Brevet Français 98 11334, **1998**.
- [101] L. Boyer, dans : "*Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire*", Thèse de l'INP de Toulouse, **1998**.
- [102] G. Engel, *Mat. Res. Bull.*, Vol 13, 43-48, **1978**.
- [103] L. Boyer, J. Carpena, J.L. Lacout, *Solid State Ionics*, 95, 121, **1997**.
- [104] O. Terra, N. Dacheux, F. Audubert, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, 352, 224, **2006**
- [105] E.R. Vance, M.L. Carter, B.D. Begg, R.A. Day, S.H.F. Leung, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Eds Smith, Shoesmith, Vol 608, 431, **2000**.
- [106] E. R. Vance, C. J. Ball, B. D. Begg, M. L. Carter, R. A. Day, G. J. Thorogood, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1223-1225, **2003**.
- [107] J. Rakovan, R.J. Reeder, E.J. Elzinga, D.J. Cherniak, C.D. Tait, D.E. Morris, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3114, **2002**.
- [108] R. El Ouenzerfi, M.T. Cohen Adad, C. Goutaudier, G. Panczer., *Solid State Ionics*, 176, 225, **2004**.
- [109] O. Terra, N.Dacheux, F. Audubert, R. Podor, *J. Nucl. Mat.*, 366, 70-86, **2007**

- [110] F. Audubert, D. Bernache-Assolant, dans : “*Advances in Science and Technology – Proceedings of the 10th International Ceramics Congress-CIMTEC 2002*”, Ed. P. Vincenzini, Part B, 31, 61 **2002**.
- [111] C. Chaïrat, E.H. Oelkers, S. Köhler, N. Harouiya, dans : “*Water-Rock Interaction*”, Eds R.B. Wanty & R.R Seal, proceeding, **2004**.
- [112] N. Dacheux, N. Clavier, A.C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Guy, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 7, 1141, **2004**.
- [113] C. Chaïrat, E. H. Oelkers, J. Schott and J. E. Lartigue *J. Nucl. Mater.* 354, 14, **2006**
- [114] S. Soulet, dans : “*Etudes des effets d’auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique.*”, Thèse de l’Université Paris-Sud-11, **2000**.
- [115] S. Soulet, J. Carpéna, J. Chaumont, J.C. Krupa, M. O. Ruault, *J. Nucl. Mater.*, 299, 227, **2001**.
- [116] W. J. Weber, F. P. Roberts, *Nucl. Techn.*, 60, 178, **1983**.
- [117] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3, 107, **1935**.
- [118] P. Aagaard, H. Helgeson, *Am. J. Sci.*, 282, 237, **1982**.
- [119] H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 78, 2405, **1984**.
- [120] W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croat. Chem. Acta* 56, 593, **1983**.
- [121] W. Stumm, dans : “*Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral-Water and particle-Water Interface in Natural Systems*”, Ed. W. Stumm, J. Wiley Interscience, New-York, 157, **1992**.
- [122] L. Chou, R. Wollast, dans : “*The Chemistry of Weathering*”, Ed. J.I. Drever, Reidel, Dordrecht, 75, **1985**.
- [123] L. Chou, R. Wollast, *Am. J. Sci.* 258, 963, **1985**.
- [124] A.C. Lasaga, dans : “*Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*”, Eds. A.F. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.* 31, 23, **1995**.
- [125] A.C. Lasaga, *J. Geophys. Res.* 89, 4009, **1984**.
- [126] A.C. Lasaga, dans : “*Kinetics of Geochemical Processes*”, Eds. A.C. White, R.J. Kirkpatrick, *Rev. Mineral.* 8, 1, **1981**.
- [127] H. Sverdrup, P. Warfvinge, dans : “*Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*”, Eds. A.F. White, S.L. Brantley, *Rev. Mineral.* 3, 485, **1995**.
- [128] A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Nature*, 331, 431, **1988**.
- [129] W.H. Casey, M.F. Hochella, H.R. Westrich, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 785, **1993**.
- [130] E. Östholts, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 613, **1994**.
- [131] G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1847, **1986**.
- [132] A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55? 2193, **1991**.
- [133] W. Stumm dans “ *Chemistry of solid water interface: process at the mineral water and particle water interface in natural system*”.
- [134] L.G. Sillén, dans : « *Stability constants of metal-ion complexes* », Special publication n°17, The Chemical Society, Eds. Burlington House (London), **1964**.
- [135] B. Fourest, G. Lagarde, J. Perrone, V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *New J. Chem.*, 23, 645, **1999**.

- [136] I. Grenthe, dans : « *Chemical Thermodynamics of Uranium* », Eds. H. Wanner & I. Forest, OCDE, North Holland, **1992**.
- [137] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, *Chemical thermodynamics of uranium*, Eds. H. Wanner, I. Forest, Elsevier Amsterdam, **1992**.

II.1. Préparation et caractérisation d'échantillons de britholites

Toutes les méthodes de préparation d'échantillons densifiés de britholites reportées dans la littérature reposent sur des procédés par voies sèches [1,2]. Celle retenue dans le cadre de cette étude pour les britholites $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ et $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ se rapporte à la méthode mise au point par Terra *et al.* [3,4]. Ainsi, des mélanges constitués de CaO , CaF_2 , SiO_2 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Nd_2O_3 , ThO_2 ou $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$ ont été préparés dans les proportions stœchiométriques désirées, broyés manuellement puis mécaniquement à 30 Hz pendant 15 minutes avant d'être calcinés à 1390°C pendant 6 heures. La réaction correspondant peut s'écrire :



où An = Th et/ou U.

Les produits obtenus ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X par la poudre (DRX) de manière à contrôler la nature et la pureté des solides préparés. Dans le cas d'échantillons monophasés, 3 cycles de broyage mécanique à 20 Hz pendant 10 minutes ont été réalisés afin d'augmenter significativement la surface spécifique et par conséquent la réactivité des solides. Des échantillons frittés sont obtenus par calcination à 1390°C pendant 6 heures après mise en forme par pastillage uniaxial dans une matrice cylindrique en carbure de tungstène.

II.1.1. Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation des échantillons par DRX a démontré le caractère monophasé des échantillons de britholites – Th ou – (Th,U). En effet, les diagrammes enregistrés présentent systématiquement les pics DRX de la britholite (Figure II.1). Les paramètres de maille affinés correspondant à ces échantillons sont reportés dans le Tableau II.1. Ces paramètres se sont révélés supérieurs à ceux reportés dans la littérature pour la britholite, attestant d'une incorporation partielle des actinides après 6 heures de calcination à 1390°C [3,4]. De plus, la présence d'uranate de calcium $\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$ pour les échantillons contenant de l'uranium (Figure II.1.C) est détectée. Les études menées par Terra *et al.* ont montré la présence systématique d'une telle phase lors de l'étude de l'incorporation de l'uranium au sein de la structure de la britholite. Toutefois, l'occurrence de cette phase, essentiellement localisée à la surface du matériau et au sein de la porosité ouverte, est significativement réduite en cas de pastillage initial du matériau, d'incorporation simultanée d'uranium et de thorium ou de la prolongation du traitement thermique [4]. De manière à assurer l'incorporation quantitative des actinides et la densification des échantillons, après plusieurs cycles de vibrobroyage / calcination puis de pastillage des échantillons dans une matrice en carbure de tungstène (200 – 800 MPa), ces

derniers ont subi un second cycle de calcination à 1390°C durant 6 heures. Les diagrammes DRX, reportés sur la Figure II.1, révèlent l'existence de l'ensemble des raies caractéristiques la structure de la britholite [1-4], confirmant le caractère monophasé de tous les échantillons. De plus, les paramètres de maille affinés sur ces échantillons apparaissent en très bon accord avec ceux reportés dans la littérature [3] confirmant l'incorporation quantitative des actinides après 12 heures de traitement thermique. Le temps de calcination joue donc un rôle important sur l'homogénéité des échantillons.

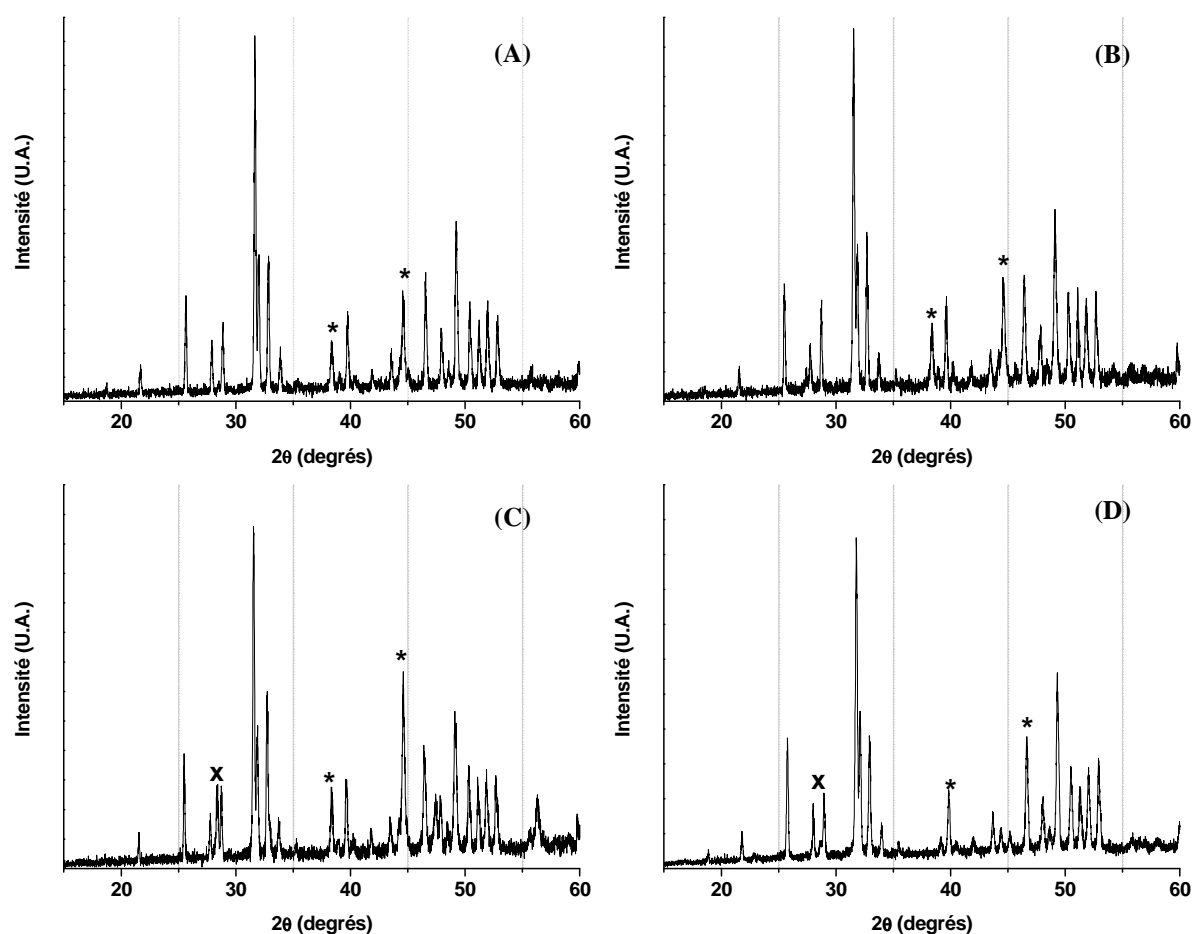


Figure II.1. Diagrammes DRX d'échantillons de britholites - Th obtenus après 6 heures (A) ou 12 heures (B) de calcination à 1390°C et de britholites - (Th,U) préparés après 6 heures (C) ou 12 heures (D) de calcination à 1390°C. Raies DRX associées à l'uranate de calcium $\text{CaU}_2\text{O}_{5+x}$ (x) et du support (*).

Tableau II.1. Résultats d'affinement des paramètres de maille obtenus dans le cas d'échantillons de britholites – Th et britholites – (Th,U) calcinés pendant 6 ou 12 heures de calcination à 1390°C.

| <i>Solide</i> | <i>Temps (h)</i> | <i>a (Å)</i> | <i>c (Å)</i> | <i>V (Å³)</i> |
|----------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| Britholite – Th | 6 | 9,424(4) | 6,923(3) | 532,4(7) |
| Britholite – Th | 12 | 9,407(5) | 6,911(4) | 529,6(9) |
| Britholite – (U,Th) | 6 | 9,431(4) | 6,927(3) | 533,6(7) |
| Britholite – (U,Th) | 12 | 9,397(8) | 6,911(6) | 528,5(4) |

Ces résultats, qui diffèrent sensiblement de ceux reportés par Terra *et al.* [3,4] en terme d'optimisation ($T = 1390^{\circ}\text{C}$; $t = 6$ heures), peuvent être liés à des différences de réactivité de certains des précurseurs employés. L'ensemble des échantillons frittés préparés dans le cadre de ce travail a subi un traitement thermique de 12 heures à 1390°C . Dans de telles conditions expérimentales, les échantillons de britholite – Th ou de britholite – (Th,U) sont tous apparus parfaitement cristallisés et monophasés.

II.1.2 Caractérisation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou par MicroAnalyses par Sonde Electronique (MASE)

Les analyses réalisées par DRX ont montré que les échantillons préparés présentent tous la structure de la britholite, aucune raie étrangère à ce composé n'étant observée. Par ailleurs, l'affinement des paramètres de maille a confirmé l'incorporation quantitative du thorium et/ou de l'uranium (IV) au sein du matériau. Toutefois, avant d'appréhender les phénomènes siégeant à la surface du matériau lors de la dissolution, une caractérisation aussi bien morphologique (MEB) qu'élémentaire (MASE) s'est avérée nécessaire.

L'observation des clichés MEB réalisés sur les britholites – Th montre des échantillons très bien densifiés (Figure II.2) faisant apparaître de nombreux joints de grains en surface de l'échantillon et des grains dont la taille peut atteindre $6\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. De plus, le cœur de l'échantillon ne laisse pas apparaître de joints de grains mais est caractérisé par une porosité fermée résiduelle significative (associée à des pores de 100 nm à quelques μm de diamètre). La détermination de la densité apparente, réalisée par des mesures géométriques ou pycnométriques a confirmé cette densification satisfaisante.

Des études entreprises sur des échantillons de britholites – (Th,U) ont confirmé les résultats obtenus pour les britholites – Th. La dimension des grains atteint 3 à $20\text{ }\mu\text{m}$, pour de tels échantillons tandis que les densités relatives s'établissent, quant à elles, à $90\text{-}95\text{ }\%$ de la densité calculée d'après les données cristallographiques.

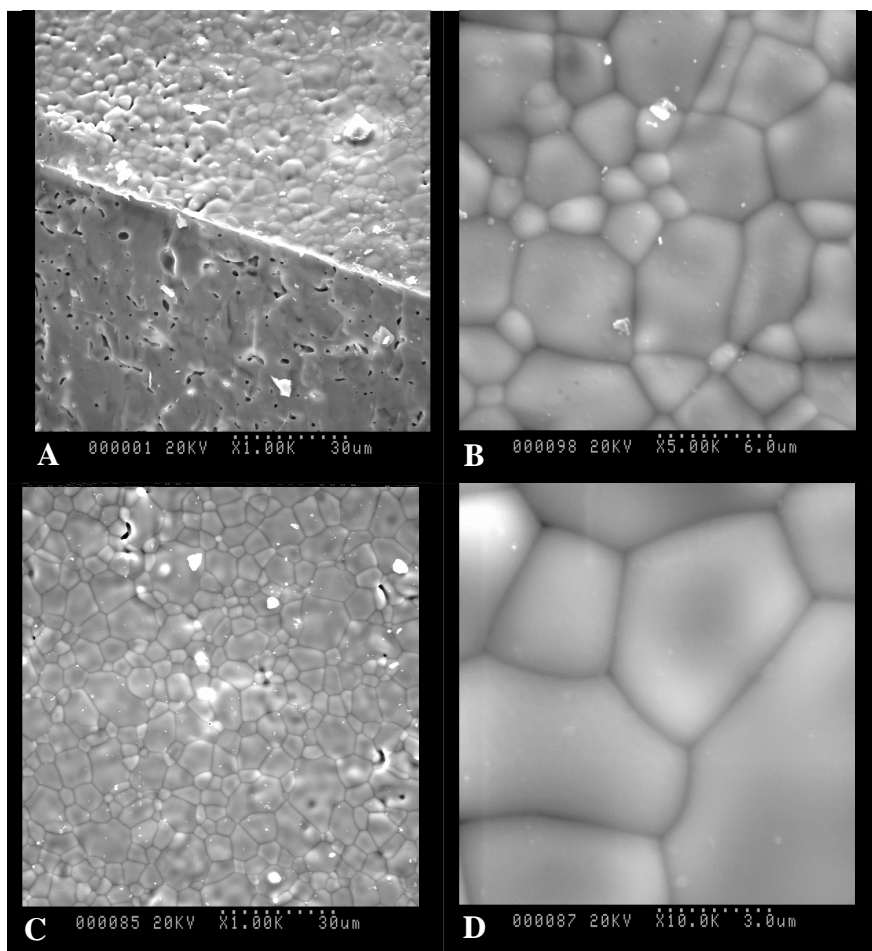


Figure II.2. Observation par MEB d'échantillons frittés de britholites – Th (cœur (A) et surface (B)) et de britholites-(Th,U) (surface (C et D)) obtenus après 12 heures de traitement thermique à 1390°C.

Parallèlement, la composition chimique des échantillons a été examinée par MASE (Tableau II.2). Tous les échantillons préparés apparaissent monophasés et de composition escomptée. Néanmoins, à l'instar des résultats reportés par Terra *et al.* [3,4] dans le cas des échantillons pulvérulents de britholites – Th et – U, une légère sous-stœchiométrie en fluor (associées à une sur-stœchiométrie en oxygène) est relevée. Celle-ci est liée à l'incorporation partielle du fluor et à sa substitution par l'oxygène. Par ailleurs, les incertitudes importantes observées sur l'échantillon de britholite – (Th,U) sont probablement dues à des hétérogénéités de composition et à la faible taille des plages d'analyses (de l'ordre du μm^2).

Tableau II.2. Résultats de MASE obtenus pour les échantillons de britholites – Th et de britholites – (Th,U) calcinés à 1390°C pendant 12 heures.

| | Britholite – Th | | Britholite – (Th,U) | |
|---------------------------|---|-------------|--|-------------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| % mass. (O) | 33,4 | 34,9 ± 0,2 | 33,3 | 34,6 ± 0,6 |
| % mass. (F) | 3,3 | 1,8 ± 0,2 | 3,3 | 1,8 ± 0,8 |
| % mass. (Si) | 3,7 | 3,6 ± 0,1 | 3,6 | 4,1 ± 1,0 |
| % mass. (P) | 12,1 | 12,2 ± 0,2 | 12,1 | 11,5 ± 1,7 |
| % mass. (Ca) | 31,3 | 30,4 ± 0,3 | 31,2 | 30,0 ± 1,6 |
| % mass. (Nd) | 6,3 | 6,3 ± 0,4 | 6,2 | 6,4 ± 0,3 |
| % mass. (Th) | 10,1 | 10,5 ± 0,7 | 5,0 | 4,9 ± 0,4 |
| % mass. (U) | 0 | 0,1 ± 0,1 | 5,2 | 6,5 ± 3,0 |
| Rapports molaires | | | | |
| Si/P | 0,33 | 0,32 ± 0,01 | 0,33 | 0,40 ± 0,16 |
| Nd/Ca | 0,06 | 0,06 ± 0,01 | 0,06 | 0,06 ± 0,03 |
| Th+U/Ca | 0,06 | 0,06 ± 0,01 | 0,06 | 0,07 ± 0,01 |
| (Si+P)/Cat. | 0,60 | 0,62 ± 0,11 | 0,60 | 0,61 ± 0,20 |
| Identification (*) | Ca _{8,7} Nd _{0,5} Th _{0,5} (PO ₄) _{4,6} (SiO ₄) _{1,5} (F,OH) | | Ca _{8,7} Nd _{0,5} Th _{0,25} U _{0,32} (PO ₄) _{4,3} (SiO ₄) _{1,7} (F,OH) | |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

II.1.3. Caractérisation des échantillons frittés par spectroscopie μ -Raman

De manière à confirmer la nature des échantillons préparés, des analyses par spectroscopie μ -Raman ont été réalisées (Figure II.3). La comparaison des spectres enregistrés avec les données reportées ceux reportés dans la littérature a été effectuée. Elle a révélé que toutes les bandes associées aux vibrations caractéristiques de la britholite sont observées pour les échantillons de britholites – Th et – (Th,U) (Tableau II.3) [3-5]. La comparaison directe des spectres enregistrés pour les britholites – Th et les britholites – (Th,U) révèle pour ce dernier la présence d'une bande de vibration supplémentaire localisée à 688 cm⁻¹ qui pourrait traduire la présence résiduelle d'uranate de calcium CaU₂O_{5+x} à la surface du matériau comme cela a déjà été observé par DRX.

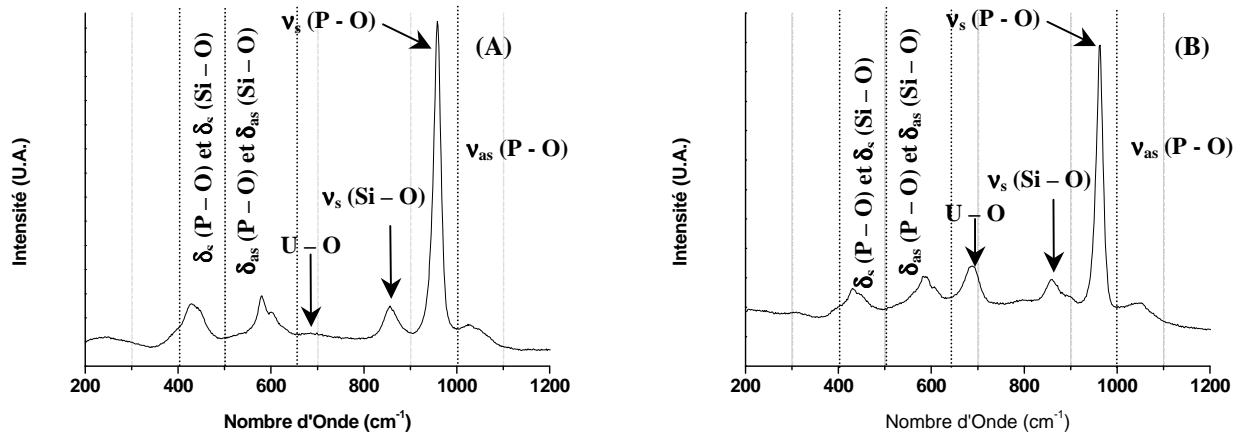


Figure II.3. Spectres μ -Raman d'échantillons de britholites - Th (A) et de britholites - (Th,U) (B) calcinées à 1390°C pendant 12 heures.

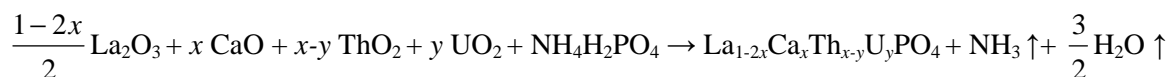
Tableau II.3. Attribution des bandes de vibration observées dans le cas des échantillons frittés de britholites - Th et de britholites - (Th,U) calcinés à 1390°C pendant 12 heures.

| Bandes de vibration (cm⁻¹) | | Attribution |
|----------------------------|---------------------|-----------------|
| Britholite - Th | Britholite - (Th,U) | |
| 428 | 430 | δs (P - O) |
| 447 | 448 | δs (Si - O) |
| 557 | 563 | δas (P - O) |
| 580 | 585 | δas (Si - O) |
| 603 | 606 | |
| --- | 688 | U - O |
| 856 | 858 | vs (Si - O) |
| --- | 897 | v as (Si - O) ? |
| 958 | 962 | vs (P - O) |
| 1026 | --- | |
| 1049 | 1052 | v as (P - O) |

Une voie de préparation basée sur des réactions en phase solide, comportant plusieurs cycles de broyage mécanique et de traitement thermique a été utilisée lors de la synthèse d'échantillons densifiés de britholites de formulation générale $Ca_9Nd_{0,5}Th_{0,5-x}U_x(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$. Quelle que soit la composition de l'échantillon, toutes les techniques physico-chimiques mises en œuvre pour caractériser les échantillons (MEB, MASE, DRX et μ -Raman) ont montré que les solides obtenus sont monophasés et de compositions escomptées après deux cycles de traitement thermique à 1390°C d'une durée de 6 heures. La présence d'uranium (VI) a cependant été détectée dans certains échantillons et a été attribuée à la présence résiduelle d'uranate de calcium (CaU_2O_{5+x}) à la surface des échantillons. Après frittage, la densité des échantillons atteint 90 à 95 % de la densité calculée. La méthode de préparation utilisée, initialement développée par Terra et al., s'est donc avérée adaptée à la synthèse des échantillons.

carbure de tungstène (P = 200 – 800 MPa). Les compacts pulvérulents ont ensuite été calcinés à 1300°C pendant 10 heures puis caractérisés au moyen de méthodes physico – chimiques variées (DRX, MEB, MASE, ...).

La réaction entre les réactifs employés conduit à la formation de solutions solides de monazite / brabantite selon la réaction :



II.2.1. Caractérisation des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite par DRX

Les diagrammes DRX enregistrés sur les produits issus de la calcination sont présentés sur la Figure II.4. Lors de la préparation de la solution solide de monazite / brabantite de formulation $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$, les diagrammes DRX enregistrés après traitement thermique des échantillons calcinés à 900°C et 1300°C (Figure II.4.A) présentent des différences significatives. En effet, après 8 heures de calcination à 900°C, les raies DRX de ThO_2 sont observées pour des positions angulaires localisées à $2\theta = 27,53^\circ$; $31,90^\circ$; $45,77^\circ$ et $54,25^\circ$, attestant partielle du thorium au sein de la structure de la solution solide de monazite / brabantite [8]. Les pics DRX relatifs à la solution solide de monazite / brabantite présentent, quant à eux, de faibles intensités et correspondent à un solide globalement mal cristallisé. En revanche, seuls les pics de diffraction de la solution solide de monazite / brabantite sont observés après calcination à 1300°C [6,7,9].

Les diagrammes DRX enregistrés pour les solutions solides de monazite / brabantite de formulation $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$, sont présentés sur la Figure II.4B. Ces diagrammes présentent tous les pics attendus pour les solutions solides monazite / brabantite. Toutefois, l'observation de certaines raies supplémentaires caractéristiques de $\alpha\text{-Th}_{1-x}\text{U}_x\text{P}_2\text{O}_7$ semble indiquer la présence de cette phase après calcination à 900°C. Ces dernières disparaissent sur le diagramme DRX de l'échantillon calciné à 1300°C. Ce résultat apparait en bon accord avec la littérature puisque les formes $\alpha\text{-AnP}_2\text{O}_7$ sont généralement considérées comme des intermédiaires réactionnels pour ce type de synthèses [6]. En effet, ces composés se décomposent à des températures comprises entre 700°C et 1000°C par volatilisation d'anhydride phosphorique pour conduire aux phases stables à hautes température telles que la monazite [10].

D'une manière générale, les solides calcinés à 1300°C présentent un meilleur état de cristallisation que ceux préparés à 900°C. En effet, les largeurs de raie à mi-hauteur relevées sur les principaux pics DRX sont beaucoup plus faibles pour les échantillons calcinés à 1300°C ($\text{FWHM} = (0,18 \pm 0,01)^\circ$) que pour ceux traités à 900°C ($\text{FWHM} = (0,49 \pm 0,09)^\circ$).

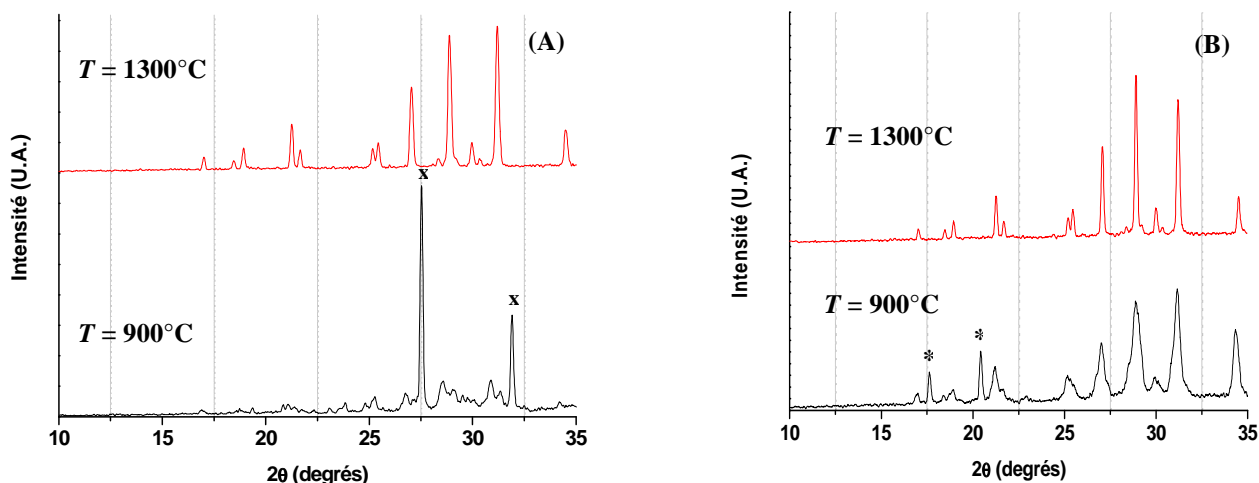


Figure II.4. Diagrammes DRX d'échantillons de $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$ (A) et de $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,10}PO_4$ (B) calcinés à 900°C pendant 8 heures ou à 1300°C pendant 10 heures. Raies DRX caractéristiques de ThO_2 (x) et de $\alpha-Th_{1-x}U_xP_2O_7$ (*).

Sur la base des résultats précédents, la synthèse d'échantillons de formulation $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$ a aussi été entreprise. La méthode de préparation de ses échantillons apparaît différente de celles utilisées pour des échantillons contenant soit du thorium, soit simultanément du thorium et de l'uranium. En effet, le mélange de réactifs (La_2O_3 , CaO, UO_2 , $NH_4H_2PO_4$) broyé mécaniquement à 30 Hz pendant 15 minutes, est mis en forme par pastillage uniaxial puis calciné pendant 10 heures à 1300°C sans traitement thermique intermédiaire à 900°C. De cette manière, la probabilité d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI), préalablement à son incorporation au sein de la monazite, est significativement réduite. Les échantillons ainsi obtenus présentent un diagramme DRX en accord avec celui attendu (Figure II.5). En effet, seules les raies associées à cette phase sont observées tandis que l'état de cristallisation des échantillons apparaît satisfaisant. En outre, les paramètres de maille affinés (Tableau II.4) apparaissent en bon accord avec ceux reportés dans la littérature [6,11].

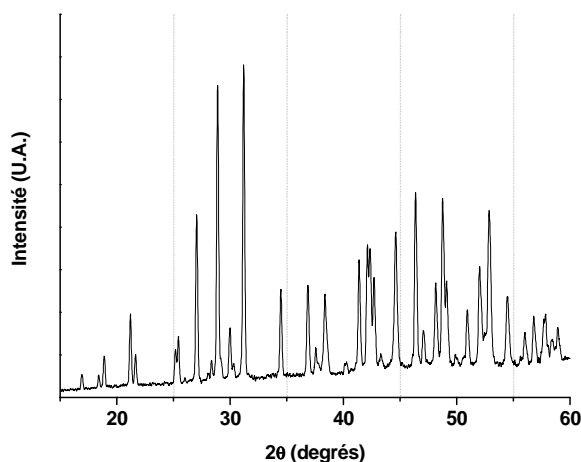


Figure II.5. Diagramme DRX enregistré dans le cas d'un échantillon de $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$ calcinée à 1300°C pendant 10 heures.

Tableau II.4. Résultats d'affinement des paramètres de maille pour plusieurs solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides.

| Composé | T (°C) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) |
|---|--------|----------|----------|----------|-------------|---------------------|
| $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$ | 1300 | 6,760(3) | 6,978(4) | 6,454(3) | 103,57(2) | 295,9(9) |
| $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,1}PO_4^*$ | 900 | 6,77(1) | 6,96 (1) | 6,46 (1) | 103,80(3) | 295,6(9) |
| $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,1}PO_4$ | 1300 | 6,754(1) | 6,969(2) | 6,447(2) | 103,59(1) | 295,0(8) |
| $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$ | 1300 | 6,728(2) | 6,942(2) | 6,427(2) | 103,67(1) | 291,7(9) |

* Paramètres de maille fournis à titre indicatif malgré le mauvais état de cristallisation.

Des observations similaires ont été effectuées sur des échantillons de brabantite de formulation générale $Ca_{0,5}Th_{0,5-x}U_xPO_4$. Les diagrammes DRX des échantillons de $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ ($T = 1300^\circ C$), de $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ ($T = 900^\circ C$ et $1300^\circ C$) et de $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ ($T = 1300^\circ C$) sont présentés sur les Figures II.6 et II.7 tandis que les paramètres de maille affinés sont reportés dans le Tableau II.5.

Les diagrammes DRX enregistrés pour $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ révèlent toutes les raies caractéristiques de celles de la brabantite ce qui atteste de la pureté du produit [6,7,11]. Néanmoins, comme cela a été relevé pour les solutions solides de monazite / brabantite, l'état de cristallisation est significativement amélioré lorsque la température de calcination est portée de 900°C à 1300°C. Les principales raies DRX de $\alpha-Th_{1-x}U_xP_2O_7$ observées après traitement thermique à 900°C disparaissent après à calcination 1300°C ce qui confirme la préparation d'échantillons monophasés à cette température [6,10]. Les paramètres de maille correspondant concordent parfaitement avec ceux attendus d'après la littérature, confirmant l'incorporation quantitative du thorium et / ou de l'uranium au sein du(des) solide(s) ainsi préparé(s). Toutes ces observations apparaissent en bon accord avec celles réalisées dans le cas des deux solides $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ et $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ traités à 1300°C aussi bien en terme de

largeur à mi-hauteur (FWHM = $(0,15 \pm 0,01)^\circ$ à 1300°C et FWHM = $(0,25 \pm 0,05)^\circ$ à 900°C) que sur la base des résultats d'affinement de paramètres de maille.

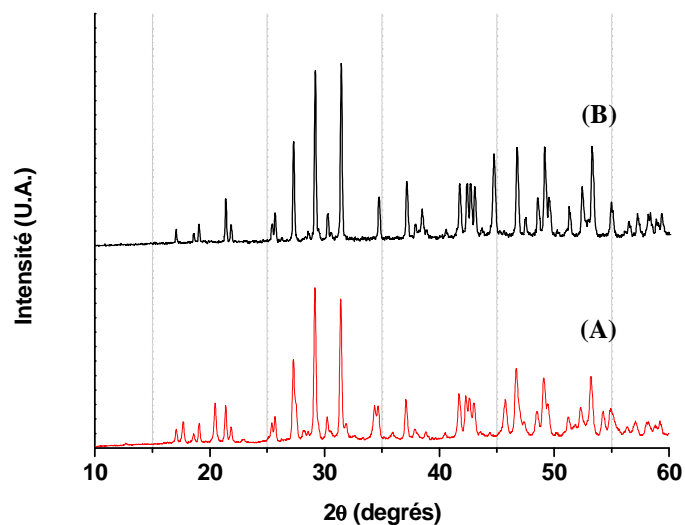


Figure II.6. Diagrammes DRX d'un échantillon de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ obtenus après calcination à 900°C pendant 8 heures (A) ou à 1300°C pendant 10 heures (B).

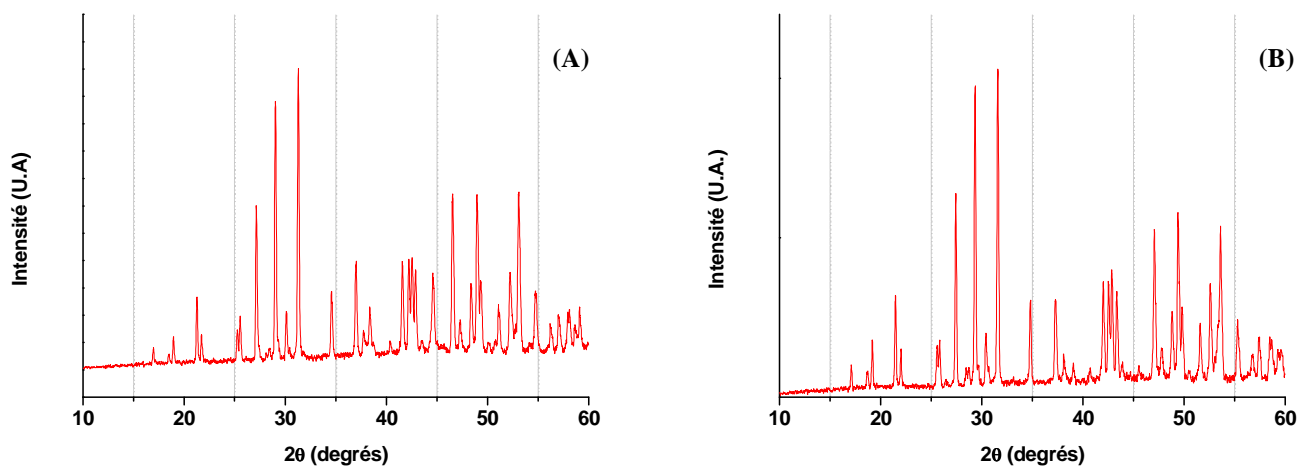


Figure II.7. Diagrammes DRX d'échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ (A) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ (B) obtenus après calcination à 1300°C pendant 10 heures.

Tableau II.5. Paramètres de maille de $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$, de $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ et de $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$.

| <i>Composé</i> | <i>T (°C)</i> | <i>a (Å)</i> | <i>b (Å)</i> | <i>c (Å)</i> | <i>β (°)</i> | <i>V (Å³)</i> |
|-------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|
| $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ | 1300 | 6,709 (1) | 6,913(1) | 6,414 (1) | 103,74 (1) | 289,0(9) |
| $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ | 900 | 6,71(1) | 6,91(1) | 6,42(2) | 103,80(2) | 288,9(9) |
| $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ | 1300 | 6,698(1) | 6,903(1) | 6,404(1) | 103,77(1) | 287,6(8) |
| $Ca_{0,5}U_{0,5}PO_4$ | 1300 | 6,669(1) | 6,859(1) | 6,376(1) | 104,01(1) | 283,0(9) |

Comme cela a déjà été mentionné dans le cas des échantillons de britholites, cette étude a été complétée par une étude morphologique (MEB), spectroscopique (μ -Raman) et par des analyses élémentaires (MASE)

II.2.2. Caractérisation des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite par MEB et par MASE

Les clichés correspondant aux observations par MEB de $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ et $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,1}PO_4$ sont présentés sur la Figure II.8. Ils révèlent des solides de morphologie similaire pour lesquels les grains ne semblent pas avoir crû lors du traitement thermique. Ils font par ailleurs apparaître de nombreux pores à la surface des échantillons. Le polissage de l'un des échantillons de $Ca_{0,5}Th_{0,25}U_{0,25}PO_4$ a permis de révéler une porosité fermée importante (Figure II.8C). La taille moyenne des grains s'établit à 3-10 μm tandis que les pores atteignent une quinzaine de micromètres.

Par ailleurs, bien qu'aucune microstructure ne soit révélée au cœur de l'échantillon, l'importante porosité fermée observée confirme la densification partielle des échantillons ce qui apparaît en bon accord avec les résultats de pycnométrie à eau (densités relatives comprises entre 80 et 90 % de la densité calculée). On peut également noter que les échantillons contenant de l'uranium présentent des densités légèrement supérieures à celles relevées pour les échantillons ne contenant que du thorium.

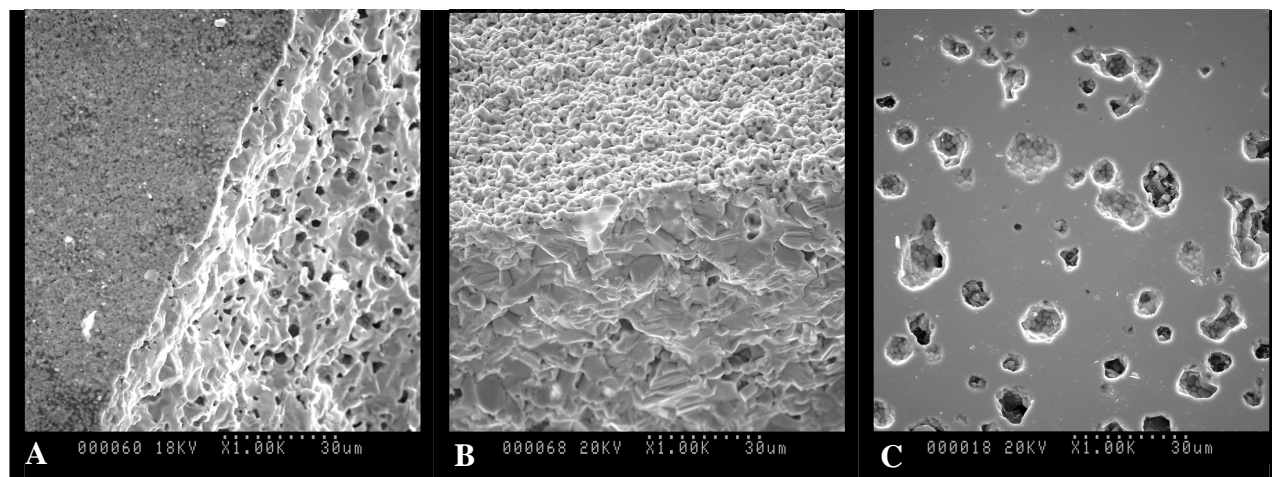


Figure II.8. Observations réalisées par MEB d'échantillons frittés de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (face de rupture) (A) , de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (face de rupture) (B) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ (surface polie) (C) calcinés à 1300°C pendant 10 heures.

Afin de contrôler l'homogénéité des échantillons préparés, des microanalyses par sonde électronique ont été entreprises. Les résultats obtenus, consignés dans les Tableaux II.6 et II.7, montrent que les valeurs déterminées concordent avec celles attendues pour tous les échantillons préparés (notamment en terme de rapports molaires Cat./P, proches de l'unité). Par ailleurs, une légère sur-stœchiométrie en calcium est relevée pour les échantillons de brabantite à base d'uranium. Comme cela a déjà été mentionné dans la littérature par Terra *et al.* [6] et Podor *et al.* [11], cette dernière est probablement liée à l'existence d'une interférence entre le calcium et l'uranium lors du dosage du calcium, conduisant alors à une surestimation du calcium dans ce type de solide.

Tableau II.6. Résultats de MASE obtenus pour des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$, de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ traités à 1300°C pendant 10 heures.

| | $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ | | $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ | | $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ | |
|--------------------|---|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %mass. (O) | 27,7 | $27,4 \pm 0,5$ | 27,4 | $27,5 \pm 0,2$ | 27,6 | $27,7 \pm 0,1$ |
| %mass. (P) | 13,4 | $13,2 \pm 0,3$ | 13,3 | $13,3 \pm 0,1$ | 13,4 | $13,5 \pm 0,1$ |
| %mass. (Ca) | 8,7 | $8,3 \pm 0,2$ | 8,6 | $9,0 \pm 0,1$ | 8,6 | $8,5 \pm 0,1$ |
| %mass. (Th) | 50,2 | $50,9 \pm 1,0$ | 0 | $0,3 \pm 0,1$ | 40,1 | $41,0 \pm 0,5$ |
| %mass. (U) | 0 | $0,2 \pm 0,1$ | 50,9 | $49,9 \pm 0,5$ | 10,3 | $9,3 \pm 0,5$ |
| Cat./P | 1 | $0,99 \pm 0,07$ | 1 | $1,02 \pm 0,03$ | 1 | $0,99 \pm 0,08$ |
| Identification (*) | $\text{Ca}_{0,51}\text{Th}_{0,48}\text{PO}_4$ | | $\text{Ca}_{0,52}\text{U}_{0,51}\text{PO}_4$ | | $\text{Ca}_{0,49}\text{Th}_{0,41}\text{U}_{0,09}\text{PO}_4$ | |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électronéutralité au sein des échantillons.

Tableau II.7. Résultats de MASE obtenus pour des échantillons de $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$, de $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$ et $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,1}PO_4$ traités à 1300°C pendant 10 heures.

| | $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$ | | $La_{0,5}Ca_{0,25}U_{0,25}PO_4$ | | $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,1}PO_4$ | |
|--------------------|-----------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|---|-------------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %mass. (O) | 27,4 | 27,5 ± 0,3 | 27,2 | 27,3 ± 0,2 | 27,3 | 27,3 ± 0,2 |
| %mass. (P) | 13,3 | 13,4 ± 0,2 | 13,2 | 13,1 ± 0,2 | 13,2 | 13,2 ± 0,2 |
| %mass. (Ca) | 4,3 | 4,2 ± 0,3 | 4,3 | 4,4 ± 0,1 | 4,3 | 4,3 ± 0,1 |
| %mass. (La) | 30,3 | 28,7 ± 1,5 | 30,2 | 29,6 ± 0,5 | 30,2 | 29,5 ± 0,7 |
| %mass. (Th) | 24,5 | 26,0 ± 1,6 | 0 | 0,1 ± 0,1 | 14,9 | 15,4 ± 0,4 |
| %mass. (U) | 0 | 0,1 ± 0,1 | 25,3 | 25,1 ± 0,7 | 10,2 | 10,0 ± 1,1 |
| Cat./P | 1 | 0,96 ± 0,05 | 1 | 1,00 ± 0,08 | 1 | 1,00 ± 0,04 |
| Identification (*) | $La_{0,47}Ca_{0,25}Th_{0,26}PO_4$ | | $La_{0,50}Ca_{0,26}U_{0,25}PO_4$ | | $La_{0,49}Ca_{0,25}Th_{0,16}U_{0,10}PO_4$ | |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

II.2.3. Caractérisation des échantillons de solutions solides monazite / brabantite par spectroscopie μ -Raman

De manière à compléter les analyses menées par DRX, MEB et MASE, une caractérisation des échantillons de solutions solides monazite / brabantite par spectroscopie μ -Raman a été effectuée (Figures II.9 et II.10). Quelle que soit la composition de l'échantillon, les positions des bandes vibrations apparaissent identiques et en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour les groupements contenus au sein des solides étudiés. L'attribution des différentes bandes (Tableau II.8) confirme l'absence de celles associées aux groupements P_2O_7 (ν_s (P – O – P) localisée entre 770 et 780 cm^{-1} et ν_{as} (P – O – P) localisée vers 940 cm^{-1}) ce qui confirme la transformation quantitative de l'intermédiaire réactionnel α -AnP₂O₇ après 10 heures de calcination à 1300°C, résultat concordant avec ceux relevés par DRX.

De même, l'absence des bandes de vibration caractéristiques de l'ion uranyle (ν_1 vers 870-890 cm^{-1} et ν_3 vers 930 cm^{-1}) pour l'ensemble des échantillons contenant de l'uranium montre que cet élément n'est pas oxydé au cours du traitement thermique entrepris sous argon et atteste de son incorporation au sein de la structure sous forme d'uranium (IV) comme cela a été évoqué précédemment à l'issue des études par DRX ou par MASE.

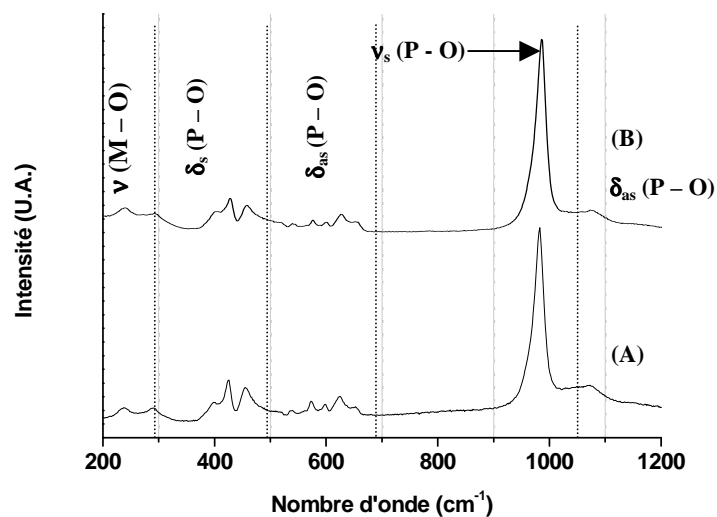


Figure II.9. Spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ (A) et de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.4}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4$ (B) traités à 1300°C pendant 10 heures.

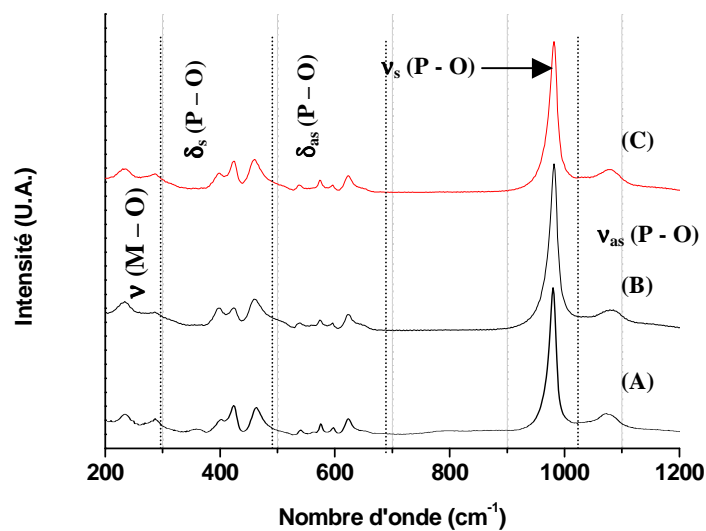


Figure II.10. Spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Th}_{0.25}\text{PO}_4$ (A), de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Th}_{0.15}\text{U}_{0.10}\text{PO}_4$ (B) et de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.2}\text{U}_{0.25}\text{PO}_4$ (C) traités à 1300°C pendant 10 heures.

Tableau II.8. Indexation des bandes de vibration observées sur les spectres μ -Raman des solutions solides de monazite / brabantite.

| Position des bandes de vibration (cm^{-1}) | | | | | |
|---|---|--|---|--|--|
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ | $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ | $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ | $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ | $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ | |
| 237 | 237 | 234 | 234 | 234 | $\nu (\text{M} - \text{O})$ |
| 289 | 292 | 288 | 282 | 285 | |
| 398 | 401 | 398 | 397 | 398 | $\delta_s (\text{P} - \text{O})$ |
| 425 | 427 | 425 | 425 | 425 | |
| 456 | 459 | 460 | 459 | 459 | |
| 538 | 538 | 538 | 538 | 539 | $\delta_{\text{as}} (\text{P} - \text{O})$ |
| 572 | 575 | 575 | 575 | 575 | |
| 598 | 598 | 596 | 596 | 595 | |
| 623 | 625 | 623 | 623 | 623 | |
| 982 | 985 | 981 | 981 | 981 | $\nu_s (\text{P} - \text{O})$ |
| 1070 | 1073 | 1077 | 1079 | 1080 | $\nu_{\text{as}} (\text{P} - \text{O})$ |

A l'instar des échantillons de britholites, une méthode de préparation par voie "sèche" mettant en œuvre deux cycles successifs de broyage mécanique / calcination a été utilisée avec succès dans le cadre de la préparation des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite de formulation $\text{Ln}^{\text{III}}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$. Toutes les techniques physico – chimiques mises en œuvre (MEB, MASE, DRX et μ -Raman) ont montré que les échantillons obtenus sont monophasés et de compositions attendues. Néanmoins, il est apparu que les échantillons étaient faiblement densifiés (densité relative comprise entre 80 et 90% de la densité calculée). Toutefois, les densités apparaissent sensiblement supérieures pour les échantillons contenant de l'uranium. Comme pour les échantillons de britholites, la voie de préparation utilisée s'est révélée adaptée afin d'obtenir des échantillons monophasés et densifiés de solutions solides de monazite / brabantite.

II.3. Préparation d'échantillons de monazites par voie humide

En complément de la préparation d'échantillons de solutions solides de monazite / brabantite par voie sèche, la synthèse de monazites à base d'ions terre rare de formule générale $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$ a été entreprise par précipitation à partir d'ions en solution [12]. Les différents cations en milieu acide (chlorhydrique ou nitrique) ont été mélangés dans des pots en téflon à un agent phosphatant (H_3PO_4 4M) introduit en léger excès par rapport aux proportions stœchiométriques (de 2 à 5%) de manière à assurer la précipitation quantitative des cations. Le pot en téflon, fermé hermétiquement, a été placé sur banc de sable à 150°C .

Dans de telles conditions, un précurseur solide est généralement précipité après seulement quelques heures. Ce dernier est alors séparé de la phase liquide par centrifugation (3500 tours. min⁻¹), lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée puis de l'éthanol. Après séchage à 90°C, le solide est broyé manuellement puis caractérisé. La précipitation associée à cette méthode peut être décrite par la réaction suivante :



Suivant le rayon ionique et la température de synthèse, différents composés ont été préparés. Certains cristallisent avec la structure de la monazite, d'autres avec celle de la rhabdophane. Une étude systématique réalisée sur plusieurs ions lanthanides a permis de mettre en évidence la structure cristalline de différents phosphates d'ions terre rare en fonction du rayon ionique moyen du cation au sein du solide et de la température de précipitation (Figure II.11).

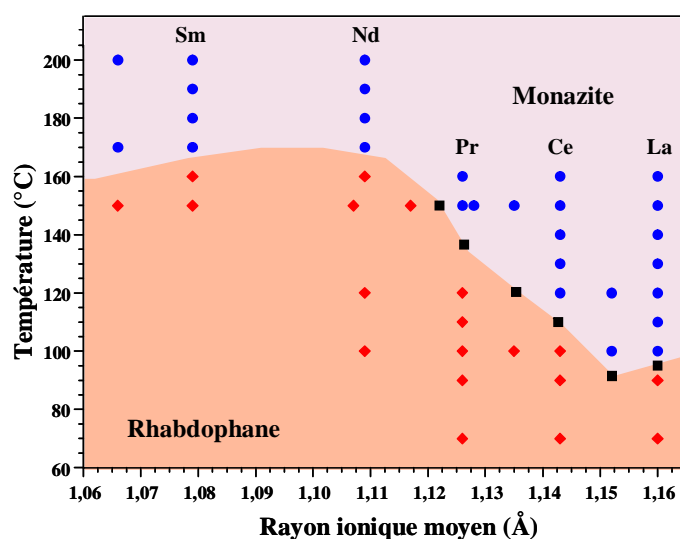


Figure II.11. Représentation des structures des phosphate d'ions lanthanide précipités en fonction du rayon ionique moyen des cations au sein du solide et de la température de calcination (● : monazite ; ◆ : rhabdophane ; ■ : mélange rhabdophane – monazite).

A titre d'exemple, les diagrammes DRX de CePO_4 et de $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ sont présentés sur la Figure II.12. Il apparaît que CePO_4 cristallise avec la structure de la monazite à partir de 120°C tandis que $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ cristallise avec celle de la rhabdophane jusqu'à 170°C. Les paramètres de maille associés à ces deux solides (Tableau II.9) sont alors en très bon accord avec ceux reportés dans la littérature [13].

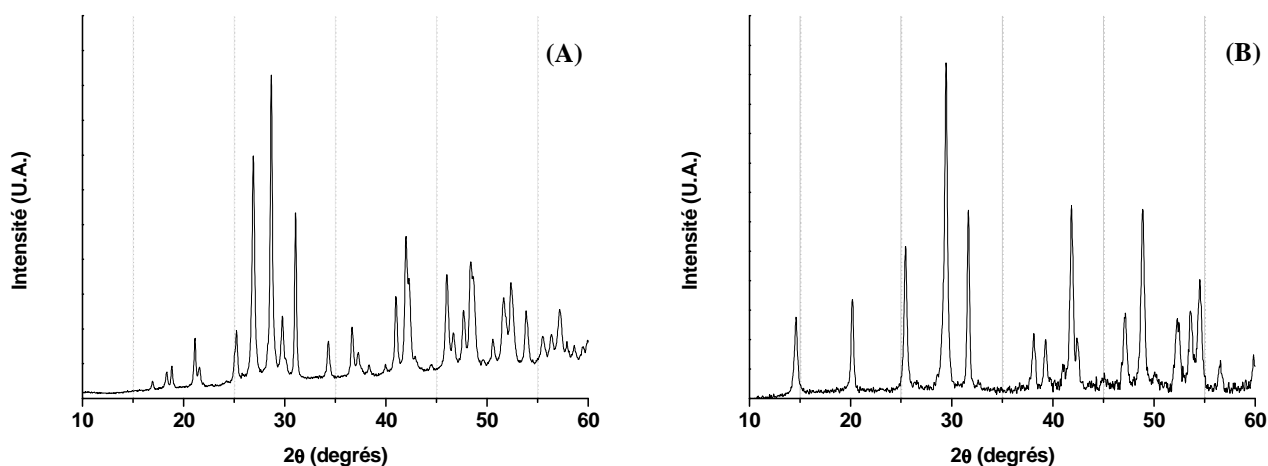


Figure II.12. Diagrammes DRX enregistrés pour des échantillons de monazite CePO_4 (A) et de rhabdophane $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (B) précipités à 120°C pendant 15 jours.

Tableau II.9. Résultats d'affinement des paramètres de maille obtenus pour CePO_4 (monazite) et $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane).

| Composé | $T (^\circ\text{C})$ | $a (\text{\AA})$ | $b (\text{\AA})$ | $c (\text{\AA})$ | $\beta (^\circ)$ | $V (\text{\AA}^3)$ |
|---|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| CePO_4 | 120 | 6,805(2) | 7,032(3) | 6,475(3) | 103,63(2) | 301,1(9) |
| $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 120 | 7,009(2) | 7,009(2) | 6,396(2) | 90 | 272,2(2) |

Deux méthodes d'obtention d'échantillons monolithiques ont alors été développées. La première consiste en une mise en forme par pastillage uniaxial dans une matrice cylindrique en carbure de tungstène suivi d'une calcination au-delà de 1450°C . La seconde utilise un "pressage uniaxial à chaud". Pour cela, la poudre, insérée dans une matrice en graphite, subit un traitement thermique comportant plusieurs paliers de température et de pression pour atteindre un palier final à 1150°C pendant 4 heures sous une pression comprise entre 15 à 30 MPa [14].

La caractérisation des échantillons par DRX a révélé la présence de solides présentant tous la structure de la monazite après traitement thermique à haute température. A titre d'exemple, le diagramme DRX d'un échantillon de LaPO_4 calciné à 1500°C pendant 10 heures est reporté sur la Figure II.13.

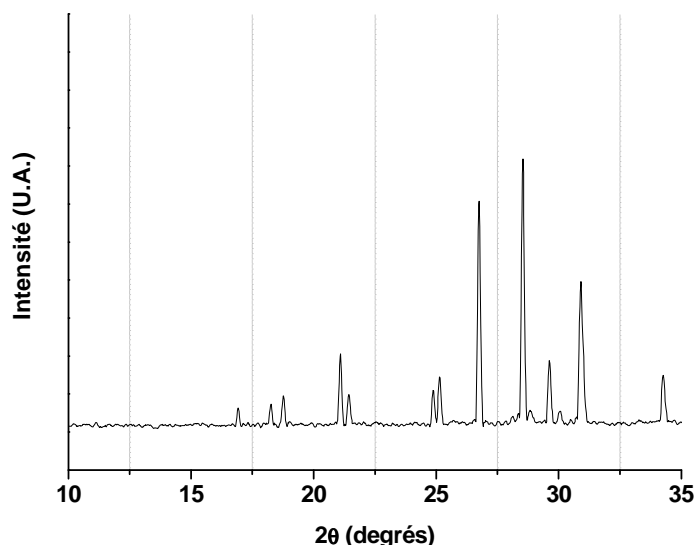


Figure II.13. Diagramme DRX enregistré dans le cas d'un échantillon fritté de LaPO_4 calciné à 1500°C pendant 10 heures.

La densité (déterminée par pycnométrie à eau) des échantillons préparés par la première méthode de densification, n'excède pas 85 % de la densité calculée. Afin de préparer des échantillons présentant des taux de densification supérieurs, des expériences de pressage uniaxial à chaud ont été entreprises. Les échantillons obtenus ont été analysés par MASE ce qui a conduit aux résultats consignés dans le Tableau II.10. Ces derniers ont confirmé la préparation de solides monophasés et de stœchiométries attendues (rapports molaires Cat. / P voisin de l'unité).

Tableau II.10. Résultats de MASE obtenus pour des échantillons de LaPO_4 et de NdPO_4 après traitement thermique sous charge ($T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 15\text{-}30\text{ MPa}$).

| | LaPO_4 | | NdPO_4 | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| %mass. (O) | 27,4 | $27,4 \pm 0,2$ | 60,3 | $2,72 \pm 0,2$ |
| %mass. (P) | 13,2 | $13,3 \pm 0,3$ | 13,0 | $13,3 \pm 0,1$ |
| %mass. (La) | 59,4 | $59,0 \pm 0,5$ | --- | --- |
| %mass. (Nd) | --- | --- | 60,2 | $59,7 \pm 0,6$ |
| Cat./P | 1,00 | $0,97 \pm 0,03$ | 1,00 | $0,99 \pm 0,02$ |

La densité des échantillons ainsi préparés s'établit à 95 – 100 % de la densité calculée révélant une augmentation significative du taux de densification comme cela était escompté. Les observations réalisées MEB ont confirmé de tels résultats (Figure II.14). Aucun "fantôme" de la morphologie initiale des grains n'est observé tant à la surface que dans le cœur de l'échantillon. Seules de faibles porosités ouverte et fermée résiduelles sont observées,

contrairement aux expériences menées sur des échantillons ayant subi un pressage uniaxial à température ambiante préalablement au traitement thermique. Dans l'optique de la mise en évidence des phénomènes de saturation et de l'identification des phases néoformées associées, plusieurs échantillons monolithiques ont été préparés par pressage uniaxial "à chaud".

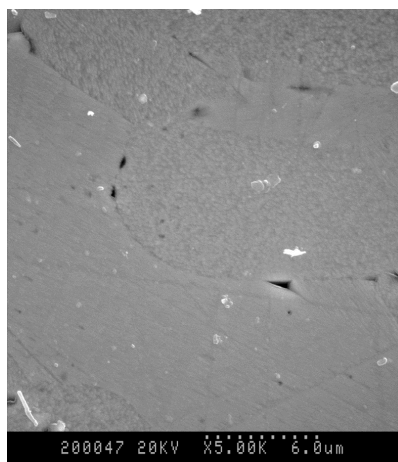


Figure II.14. Observation par MEB de la surface d'un échantillon de monazite NdPO_4 préparé après traitement thermique à 1100°C sous charge ($P = 15 \text{ Mpa}$) ($d_{\text{app.}}/d_{\text{calc.}} = 98\%$).

La préparation d'échantillons densifiés de monazite en utilisant des méthodes par voie humide a conduit à l'obtention de plusieurs types de solides (dont la rhabdophane et la monazite) selon le rayon ionique moyen et la température de précipitation. Cependant, toutes les techniques d'analyses physico – chimiques utilisées ont montré que les échantillons étaient systématiquement monophasés et de compositions attendues. La calcination à 1450°C pendant 10 heures, après mise en forme de ces échantillons, a conduit à des échantillons partiellement densifiés ($d_{\text{exp.}} / d_{\text{calc.}} \leq 85\%$). Les expériences de densification par frittage sous charge ont permis d'améliorer significativement le taux de densification, les valeurs de densités relatives atteignant 95 à 100 % de la densité calculée.

Les précurseurs cristallisés préparés par voie humide s'avèrent donc particulièrement intéressants dans le cadre de la préparation d'échantillons denses à haute température. Outre cette propriété, la connaissance des domaines de stabilité de plusieurs de ces phases présente un intérêt certain dans l'optique de l'étude des phénomènes de saturation comme cela est présenté ultérieurement dans le manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] L. Boyer, J. Carpena, J. L. Lacout, *Solid State Ionics*, 95, 121, **1997**
- [2] D. Bregiroux, F. Audubert, E. Champion, D. Bernache-Assollant, *Mater. Lett.*, 57, 3526, **2003**
- [3] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, 366, 70, **2007**
- [4] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, 354, 49, **2006**
- [5] R. E. Ouenzerfi, M. T. Cohen-Adad, C. Goutaudier, G. Panczer, *Solid State Ionics*, 176, 225, **2005**
- [6] O. Terra dans : “ *Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium (β -PDT)* . ”, Thèse de l'Université Paris Sud- 11, IPNO-T-05-03, **2005**
- [7] J. Montel, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, Richard Wirth, *J. Phys. Chem. Solids.*, 67, 2489, **2006**
- [8] G. Heisbourg dans : “ *Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-2x}U_xO_2$ ($M = U, Pu$)*” Thèse de l'université Paris Sud – 11, IPNO T-03.09, **2003**
- [9] J. M. Montel, J. L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**
- [10] V. Brandel, N. Dacheux, *J. Solid. St. Chem.*, 177, 4743, **2004**
- [11] R. Podor, M. Cuney, C. Ngyen Trung, *Am. Miner.*, 1261, **1995**
- [12] N. Dacheux, N. Clavier, A. C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J. E. Lartigue, C. Guy, *C. R. Chimie*, 7, 1141, **2004**
- [13] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**
- [14] N. Clavier, dans : “*Elaboration de Phosphate-Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU / monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique*”, Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

Comme cela a été mentionné dans les précédents chapitres, l'une des propriétés requises pour les matrices d'immobilisation spécifique de certains radionucléides de longues périodes tels que les actinides ou certains produits de fission réside dans leur grande résistance à l'altération lors des processus de dissolution. Les expériences développées dans ce chapitre sont consacrées à l'approche cinétique de la dissolution tandis que le comportement de ces matériaux en conditions proches de la saturation est examiné dans le chapitre suivant.

III.1. Expériences de dissolution en conditions dites “statiques”

Lors des expériences de dissolution réalisées en conditions de faible renouvellement de la solution lixivante, qualifiées de conditions “statiques” (renouvellement d'environ 100 $\mu\text{L.j}^{-1}$), les échantillons frittés sont mis en contact avec 5 à 10 mL de solution lixivante (milieux acides, basiques, ...) dans des pots en téflon hermétiquement clos. Une photographie de l'un des dispositifs expérimentaux employés au cours de ce travail est présentée sur la Figure III.1.



Figure III.1. Photographie représentant l'un des dispositifs expérimentaux associés aux tests de dissolution menés en conditions dites “statiques” (faible renouvellement du lixiviat).

Les conteneurs sont alors remisés à l'étuve et portés à différentes températures. De manière à déterminer les concentrations d'éléments relâchés en solution, des aliquotes de la solution (d'environ 100 μL) sont prélevées à intervalles réguliers puis les concentrations élémentaires sont mesurées à l'aide de diverses méthodes (ICP-MS, ICP-AES, ...). Les pertes de masse normalisées associées aux relâchements élémentaires puis leur évolution permettent alors d'évaluer les vitesses (ou taux) de dissolution normalisé(e)s. L'allure générale des courbes obtenues par cette méthode est présentée, à titre d'exemple, sur la Figure III.3A. Comme cela a déjà été mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit, il apparaît que certains éléments sont préférentiellement relâchés au sein du lixiviat tandis que d'autres peuvent rapidement précipiter après seulement quelques jours de dissolution entraînant un ralentissement du passage en solution des éléments les plus labiles à travers des phénomènes de diffusion [1]. Cette précipitation rapide des éléments peut dès lors empêcher la

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

détermination précise des vitesses de dissolution normalisées. De manière à remédier à de tels problèmes, des tests de lixiviation en conditions de fort renouvellement de la solution lixivante (expériences qualifiées de tests de dissolution en mode dynamique) ont également été entrepris.

III.2. Expériences de dissolution en conditions dites “dynamiques”

Comme cela vient d’être mentionné, la précipitation de phases néoformées intervient parfois très rapidement suite à la mise en contact du solide avec la solution en conditions de faible renouvellement. Des expériences ont donc été réalisées en conditions qualifiées de “dynamiques”. Pour cela, les échantillons sont mis en contact avec 15 à 25 mL de solution lixivante (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) au sein des conteneurs en téflon. Le renouvellement continu du lixiviat est alors entretenu à l’aide d’une pompe péristaltique avec des débits variant de 1 à 45 mL.h^{-1} selon le solide étudié. Le schéma descriptif et une photographie du dispositif expérimental employé au cours de ce travail sont présentés sur la Figure III.2. Des prélèvements sont alors réalisés à intervalles réguliers, permettant d’accéder aux relâchements élémentaires, aux pertes de masse normalisées puis aux vitesses de dissolution normalisées associées. Un exemple d’évolution de la perte normalisée obtenue lors de la dissolution d’un échantillon en conditions dites “dynamiques” est reporté sur la Figure III.3B.

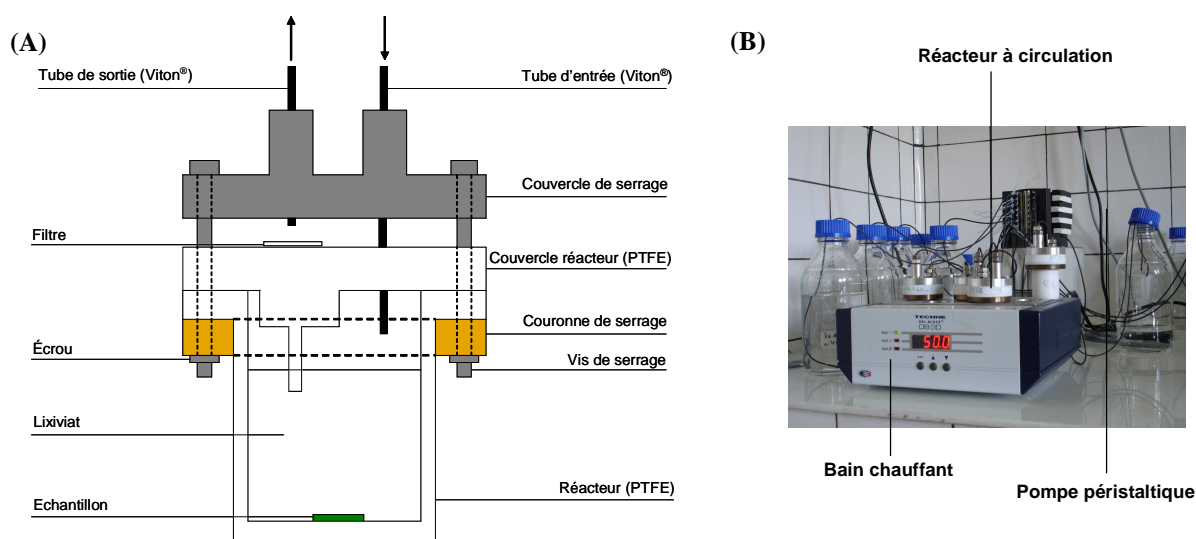


Figure III.2. Représentation d’un réacteur de dissolution utilisé dans le cadre des expériences menées dans des conditions de fort renouvellement (A) et photographie du dispositif expérimental employé au cours de ce travail (B).

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

De nombreux avantages peuvent être avancés pour ce mode de lixiviation. L'un d'entre eux réside dans les modifications rapides des milieux et températures d'étude. En effet, il a été démontré que, sur la base des débits utilisés, le milieu peut être totalement renouvelé au bout de deux jours de lixiviation tandis que pour les changements de température, la stabilisation thermique est atteinte après de 6 heures. Par ailleurs, ce mode de dissolution présente l'avantage d'accéder très rapidement à des valeurs fiables des vitesses de dissolution normalisées (typiquement après seulement quelques jours) tout en s'affranchissant des problèmes liés aux phénomènes de saturation au sein du lixiviat.

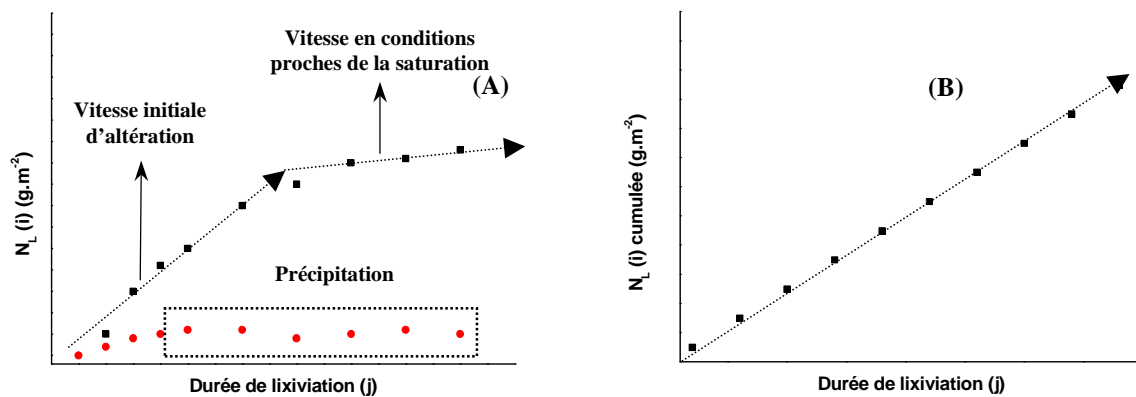


Figure III.3. Evolutions des pertes de masse normalisées, $N_L(i)$, fréquemment observées en conditions dites "statiques" (A) et "dynamiques" (B).

III.3. Résultats relatifs à la dissolution d'échantillons frittés de britholites contenant des actinides

III.3.1. Résultats expérimentaux obtenus en conditions "statiques"

L'étude de l'altération d'échantillons de britholites a essentiellement porté sur les deux compositions $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ et $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$, dans des milieux très agressifs (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $10^{-4} \text{ M} < C_{\text{AH}} < 10^{-1} \text{ M}$, $50^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$). L'étude de la dissolution d'échantillons de britholites à base d'uranium ne sera pas présentée dans ce chapitre. En effet, ces derniers étant totalement dissous dès les premiers jours de lixiviation dans de telles conditions expérimentales, aucune détermination précise des vitesses de dissolution n'a été possible.

L'évolution des pertes de masse normalisées calculées à partir du relâchement du thorium et du néodyme, relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th lixiviés dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C est reportée à titre d'exemple sur la Figure III.4. Un comportement semblable est relevé pour ces deux éléments. En effet, lors des premiers jours de lixiviation, ces derniers sont relâchés au sein de la solution puis précipitent rapidement sous forme de phases secondaires. Du fait de cette précipitation rapide au sein du lixiviat, laquelle dépend fortement de l'acidité et de la température du milieu, les concentrations élémentaires déterminées au sein du lixiviat peuvent conduire rapidement à des valeurs erronées de pertes de masse normalisées donc de vitesses de dissolution normalisées. Ces dernières sont généralement comprises entre $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C et à $\text{pH} = 1$, valeurs nettement inférieures à celles reportées dans la littérature pour le calcium lors de la dissolution d'échantillons de britholites dopés avec du néodyme ($R_L(\text{Ca}) = 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour des tests entrepris à 90°C dans HNO_3 10^{-4} M) [2,3].

Dans le cas de la britholite – (Th,U), le comportement de l'uranium diffère de ceux du thorium et du néodyme en raison de son oxydation probable au degré d'oxydation (VI). En effet, cet élément est continûment relâché au sein du lixiviat avec des vitesses voisines ou supérieures à $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ce qui apparaît dès lors en très bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour le calcium. Après ce relâchement initial, l'uranium précipite au sein de phases secondaires comme cela apparaît nettement sur la Figure III.5. De manière à éviter (ou minimiser) la précipitation de ces phases néoformées, il est donc rapidement apparu essentiel de procéder à des tests de lixiviation en conditions de fort renouvellement (conditions dynamiques).

Il apparaît aussi clairement, que le comportement de la britholite – Th et de la britholite – (Th,U) est similaire, les vitesses de dissolution des éléments étant voisines dans les deux cas. Dans ce cas, la résistance de tels matériaux à la dissolution est donc faible et l'introduction d'uranium au sein de la structure ne semble pas modifier la durabilité chimique

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

des échantillons de britholites – (Th,U) (contrairement aux britholites – U nettement moins résistantes à l'altération).

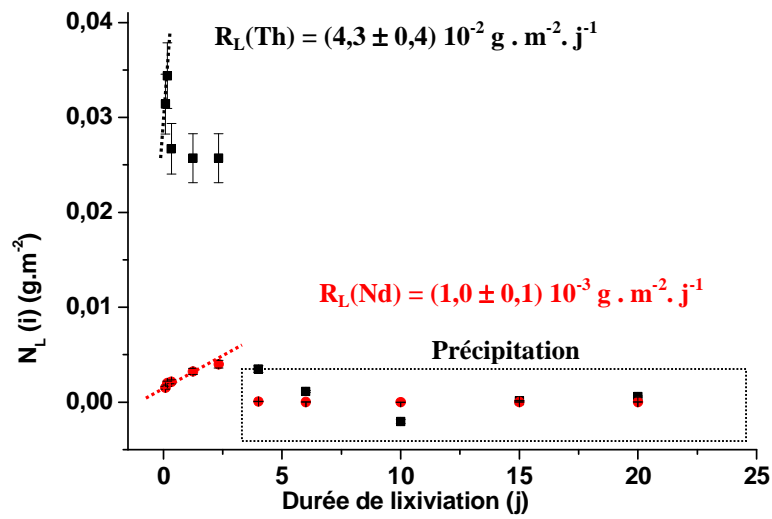


Figure III.4. Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(\text{Th})$ (■) et $N_L(\text{Nd})$ (●) relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 90°C dans $\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$.

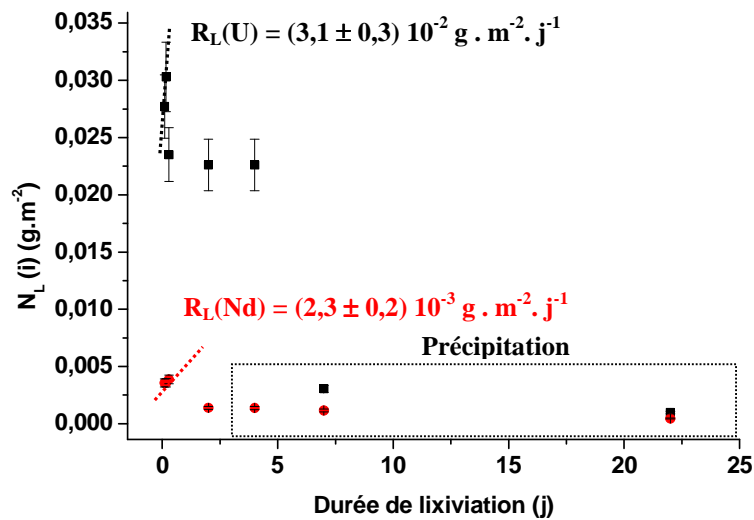


Figure III.5. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ (■) et $N_L(\text{Nd})$ (●) relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans $\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$.

III.3.2. Résultats expérimentaux obtenus en conditions “dynamiques”

En raison de la précipitation rapide du thorium et du néodyme au sein de phases néoformées lors de la dissolution des échantillons de britholites, des tests de lixiviation en mode dynamique ont été mis en œuvre dans plusieurs milieux lixiviants et à diverses températures. Compte tenu de la forte dépendance de la précipitation par rapport aux conditions expérimentales de lixiviation, le débit a été adapté (de 1 à 40 mL.h⁻¹) selon le milieu considéré. Comme lors des expériences menées en conditions statiques, l'altération des échantillons s'est révélée rapide quels que soient le milieu et la température d'étude. Par ailleurs, la rapide précipitation du thorium a souvent été observée lors de la dissolution des échantillons de britholites – Th en milieu nitrique. Il n'a donc pas été possible d'accéder à la détermination de la perte de masse normalisée $N_L(\text{Th})$ contrairement aux deux valeurs de $N_L(\text{Ca})$ et de $N_L(\text{P})$ pour lesquelles les évolutions dans de nombreux milieux sont présentées sur la Figure III.6.

De manière à éviter (ou minimiser) la précipitation de ces éléments lors des tests de lixiviation, la durée des expériences n'a pas excédé quelques heures pour un débit compris entre 20 et 40 mL.h⁻¹.

Quelles que soient l'acidité et la température du milieu, un comportement similaire du calcium et du phosphore a été observé. Les pertes de masse normalisées, déterminées à partir du relâchement de ces deux éléments conduisent à des vitesses de dissolution normalisées importantes. On peut noter, par ailleurs, qu'à l'instar des observations réalisées par Chaïrat *et al.* lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Nd, la vitesse de dissolution calculée à partir du relâchement de $R_L(\text{Ca})$ est systématiquement supérieure à celle déterminée à partir du relâchement du phosphore, $R_L(\text{P})$ (Tableau III.1) [2]. Le rapport $R_L(\text{Ca}) / R_L(\text{P})$ est généralement supérieur à 3 ce qui traduit l'existence de phénomènes nettement incongruents. L'utilisation de débits importants (20 – 40 mL.h⁻¹) ne permet donc pas d'empêcher la précipitation rapide du thorium au sein du lixiviat.

Par ailleurs, le pH de la solution lixiviante apparaît ici comme un paramètre important de la dissolution. Comme cela était attendu d'après les informations reportées dans la littérature, la vitesse de dissolution diminue de manière significative lorsque le pH de la solution augmente. L'ordre partiel par rapport aux protons, n_H , augmente de 0,1 (à 90°C) à 0,8 (à 25°C). Cette forte variation de n_H avec la température paraît surprenante si l'on se réfère aux études reportées dans la littérature sur la plupart des minéraux ou des matériaux ($n_H \approx 1$) [4-9]. Toutefois, elle traduit probablement la rapide précipitation du thorium, phénomène affectant indirectement la détermination de n_H (en particulier lorsque la température croît). Si l'on s'en réfère aux résultats reportés dans le cas des échantillons naturels de britholites, l'ordre partiel n_H atteint 1,07 à 90°C [10], ce qui tend à montrer que la valeur obtenue à 90°C

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

et pH = 1 est entachée d'une certaine incertitude en raison de la probable précipitation des éléments au sein du lixiviat.

Tableau III.1. Vitesses de dissolution normalisées déterminées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th lixiviés dans $\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$, $\text{HNO}_3 10^{-2} \text{ M}$ ou $\text{HNO}_3 10^{-3} \text{ M}$.

| Température (°C) | | $R_L (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})^*$ | | $R_L (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})^*$ | | $R_L (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})^*$ | |
|------------------|----|---|----------|---|----------|---|----------|
| | | $\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$ | r^{**} | $\text{HNO}_3 10^{-2} \text{ M}$ | r^{**} | $\text{HNO}_3 10^{-3} \text{ M}$ | r^{**} |
| 25 | Ca | $2,1 \pm 0,2$ | 3,1 | --- | | --- | |
| | P | $0,7 \pm 0,1$ | | --- | | --- | |
| 50 | Ca | --- | | $2,6 \pm 0,3$ | 3,0 | $0,8 \pm 0,1$ | 5,9 |
| | P | --- | | $0,9 \pm 0,1$ | | $0,1 \pm 0,1$ | |
| 70 | Ca | --- | | $8,3 \pm 0,8$ | 3,3 | --- | |
| | P | --- | | $2,5 \pm 0,3$ | | --- | |
| 90 | Ca | --- | | $10,3 \pm 0,9$ | 3,3 | $8,3 \pm 0,8$ | 3,2 |
| | P | --- | | $3,2 \pm 0,3$ | | $2,6 \pm 0,3$ | |

* Certaines vitesses de dissolution normalisées n'ont pas pu être déterminées à partir des données obtenues par ICP-AES en raison de la rapide précipitation des éléments malgré les conditions de fort renouvellement.

** Rapport de congruence : $r = R_L (\text{Ca}) / R_L (\text{P})$

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

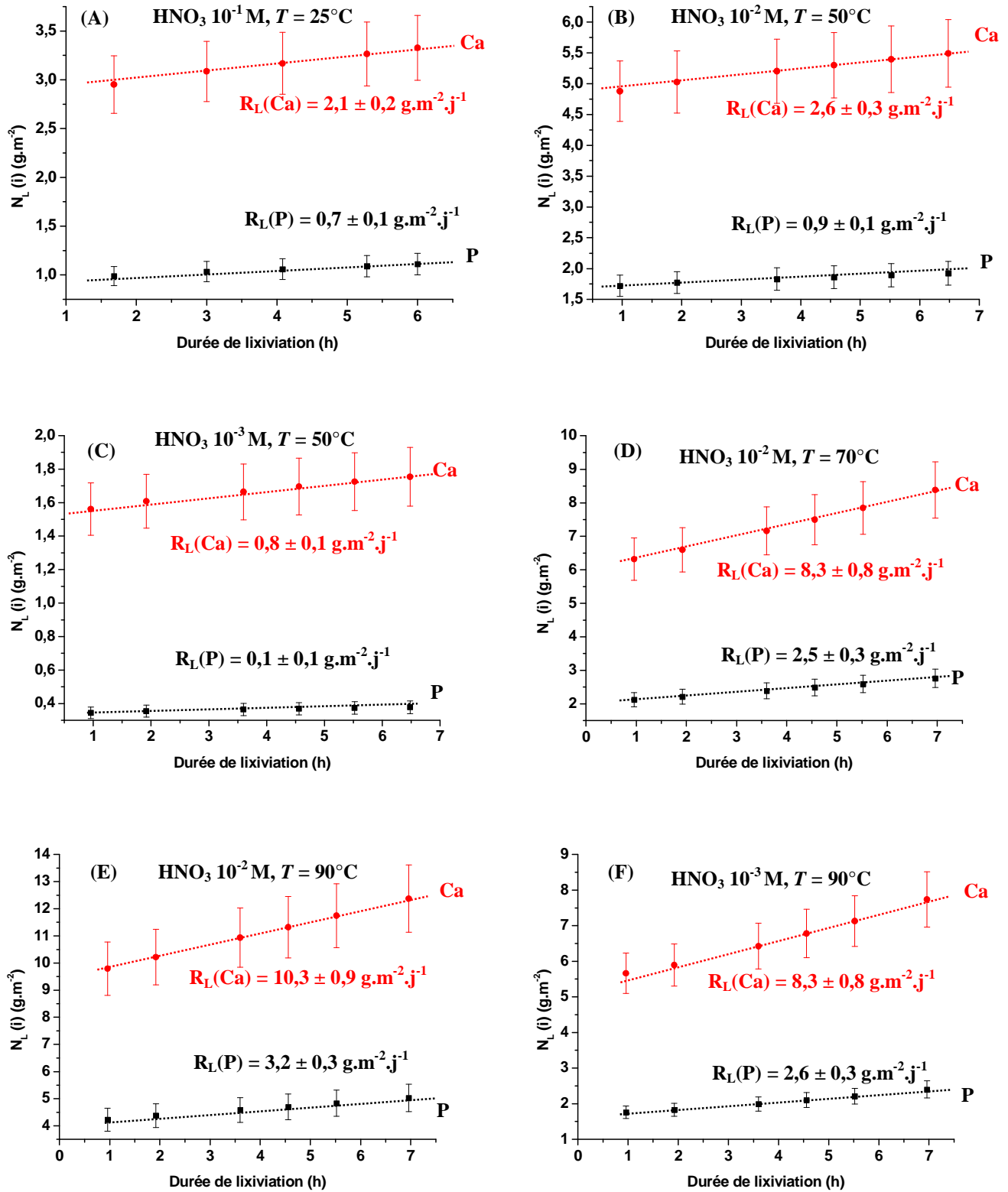


Figure III.6. Evolutions des pertes de masse normalisées cumulées (N_L (Ca) (■) et N_L (P) (●)) obtenues lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th : HNO_3 10^{-1} M et $T = 25^\circ\text{C}$ (A) ; HNO_3 10^{-2} M (B) et $T = 50^\circ\text{C}$ et HNO_3 10^{-3} M et $T = 50^\circ\text{C}$ (C) ; HNO_3 10^{-2} M et $T = 70^\circ\text{C}$ (D) ; HNO_3 10^{-2} M (E) et $T = 90^\circ\text{C}$ et HNO_3 10^{-3} M et $T = 90^\circ\text{C}$ (F).

L'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution déterminée par régression linéaire de la droite $\ln(R_L) = f(1/T)$ conduit à des valeurs relativement faibles. En effet, celles-ci atteignent seulement 4 kJ.mol^{-1} dans $\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-2} \text{ M}$ et $7,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans $\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-3} \text{ M}$ ce qui contraste avec les résultats relevés lors de la dissolution d'échantillons de britholite – Nd à $\text{pH} = 4$ ($E_{A \text{ app}} = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [10]. Comme cela a été mentionné lors de l'étude de l'influence du pH sur la vitesse de dissolution des matériaux, ces faibles valeurs traduisent probablement une sous estimation des valeurs de $R_L(i)$ déterminées pour les plus hautes températures en raison de la précipitation rapide de phases secondaires ce qui perturbe la détermination de $E_{A \text{ app}}$ comme celle de n_H . En revanche, comme cela a été démontré sur des échantillons synthétiques et naturels de britholites, les mécanismes de dissolution sont probablement associés à des réactions de surface ($E_{A \text{ app}} \leq 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [6,7,10,11].

Sur la base des résultats obtenus dans le cas des britholites – Th, des expériences similaires ont été menées sur des échantillons de britholites – (Th,U) en considérant des débits compris entre 1 et 40 mL.h^{-1} . Dans un premier temps, l'étude a porté des tests de dissolution dans $\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$ en utilisant un très fort renouvellement du lixiviat. Dans de telles conditions, l'altération des matériaux s'est avérée très rapide. Afin d'éviter la précipitation de phases secondaires, l'expérience n'a duré que quelques heures. L'évolution des pertes de masse normalisées est présentée sur la Figure III.7 tandis que les vitesses de dissolution normalisées associées sont reportées dans le Tableau III.2. Les résultats consignés dans ce tableau confirment la rapide incongruence de la dissolution (rapports de congruence $R_L(\text{Ca}) / R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Ca}) / R_L(\text{Th})$ respectivement voisins de 17 et de 94 dans ce milieu). La comparaison des résultats obtenus pour le thorium et l'uranium révèle des comportements différents pour ces deux actinides. En effet, le thorium est relâché initialement de manière plus importante ($N_L(\text{Th}) > N_L(\text{U})$) en raison de l'existence de phases secondaires minoritaires et moins durables que le matériau étudié. Les vitesses de dissolution relevées après deux heures de lixiviation montrent une rétention plus marquée du thorium ($R_L(\text{Th}) = (2,3 \pm 0,1) \text{ } 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) comparativement à l'uranium ($R_L(\text{U}) = (1,3 \pm 0,2) \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ce qui traduit une différence de comportement de ces deux actinides : le thorium précipite probablement au sein de phases secondaires, l'uranium demeurant en solution sous forme d'ion uranyle. Ces informations confirment donc, d'une part, la stabilisation de l'uranium au degré d'oxydation (IV) au sein du matériau et la très probable minimisation de la quantité d'uranate de calcium à la surface des solides altérés.

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

Tableau III.2. Vitesses de dissolution normalisées déterminées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

| Durée | $R_L(i) \text{ (g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}\text{)}$ | | | |
|-----------------|--|---------------|-------------------------|---------------|
| | Ca | P | Th | U |
| $t < 2\text{h}$ | $21,6 \pm 2,0$ | $9,1 \pm 1,0$ | $1,4 \pm 0,1$ | $2,3 \pm 0,3$ |
| $t > 2\text{h}$ | $21,6 \pm 2,0$ | $9,1 \pm 1,0$ | $(2,3 \pm 0,1) 10^{-1}$ | $1,3 \pm 0,2$ |

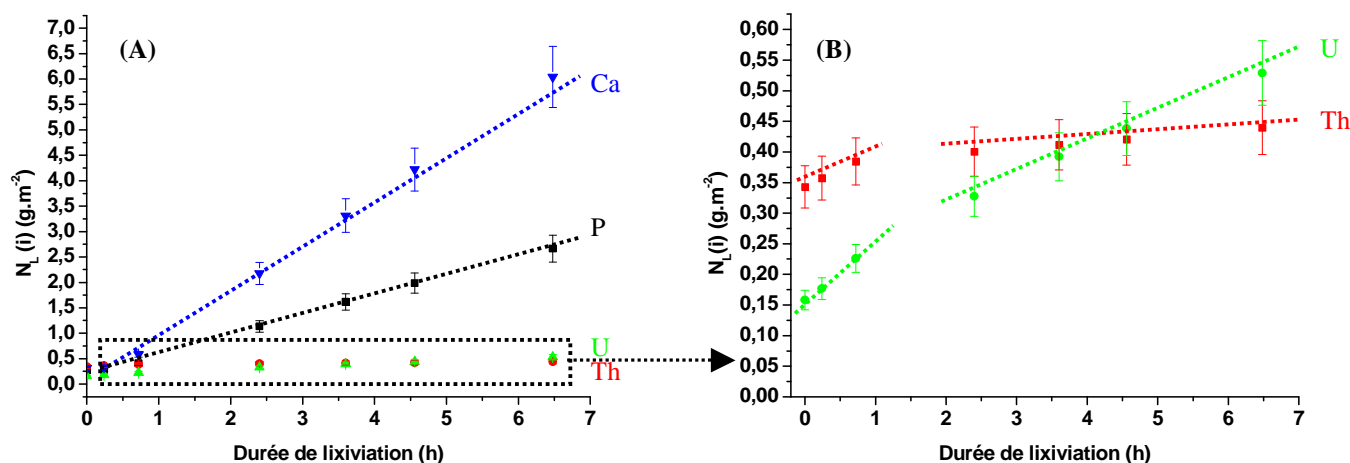


Figure III.7. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(P)$ (■), $N_L(Th)$ (●), $N_L(Ca)$ (▼) et $N_L(U)$ (▲) (A) et de $N_L(Th)$ (■) et $N_L(U)$ (●) (échelle dilatée) lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (B).

Même si l'uranium paraît relâché préférentiellement par rapport au thorium dès les premières heures de lixiviation, un ralentissement sensible de son relâchement au sein de la solution est observé lors de la prolongation des tests de dissolution. Ce phénomène peut être associé à la précipitation quantitative du thorium et traduit très probablement l'existence de phénomènes de diffusion de l'uranium à travers les phases secondaires néoformées. Pour confirmer cette hypothèse, l'évolution de la perte de masse normalisée calculée à partir du relâchement de l'uranium a été reportée en fonction de la racine carrée du temps (Figure III.8) [4,12,13]. Pour des durées de lixiviation supérieures à deux heures, le relâchement de l'uranium varie linéairement avec la racine carrée du temps ce qui apparaît en excellent accord avec de tels phénomènes diffusifs.

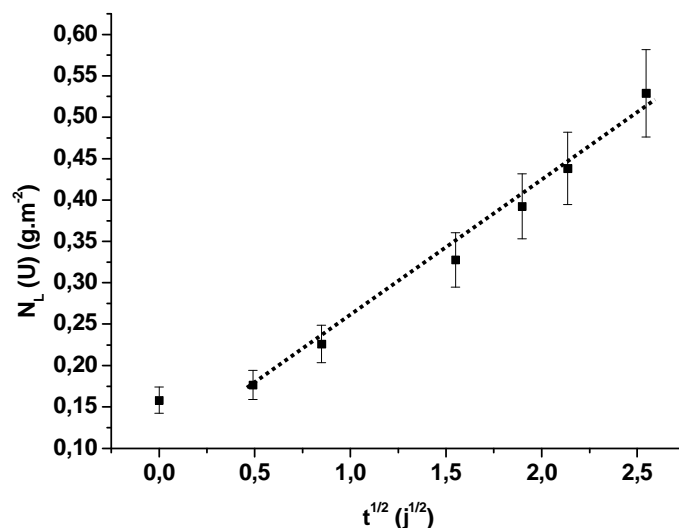


Figure III.8. Variation de la perte normalisée $N_L(U)$ en fonction de la racine carrée du temps relevée lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

De manière à généraliser les phénomènes observés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M, des tests de dissolution complémentaires ont été entrepris dans plusieurs milieux (HNO_3 , HCl et H_2SO_4) à pH = 3 et à 70°C. L'évolution des pertes de masse normalisées est représentée sur la Figure III.9 tandis que les vitesses de dissolution normalisées sont consignées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Taux de lixiviation normalisés obtenus lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C dans HNO_3 , HCl et H_2SO_4 (10^{-3} M).

| | $R_L (i) (g.m^{-2}.j^{-1})$ | | |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | HNO_3 | HCl | H_2SO_4 |
| Ca | $(4,7 \pm 0,5) 10^{-2}$ | $(6,0 \pm 0,6) 10^{-2}$ | $t < 12$ j $0,33 \pm 0,03$ |
| | | | $t > 12$ j $0,19 \pm 0,02$ |
| P | $(1,4 \pm 0,1) 10^{-2}$ | $(1,4 \pm 0,1) 10^{-2}$ | $t < 12$ j $0,12 \pm 0,01$ |
| | | | $t > 12$ j $0,06 \pm 0,01$ |
| Th | $(8,6 \pm 0,9) 10^{-4}$ | $(3,4 \pm 0,3) 10^{-3}$ | $(1,3 \pm 0,1) 10^{-3}$ |
| U | $(2,8 \pm 0,3) 10^{-3}$ | --- | $(1,3 \pm 0,1) 10^{-2}$ |

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

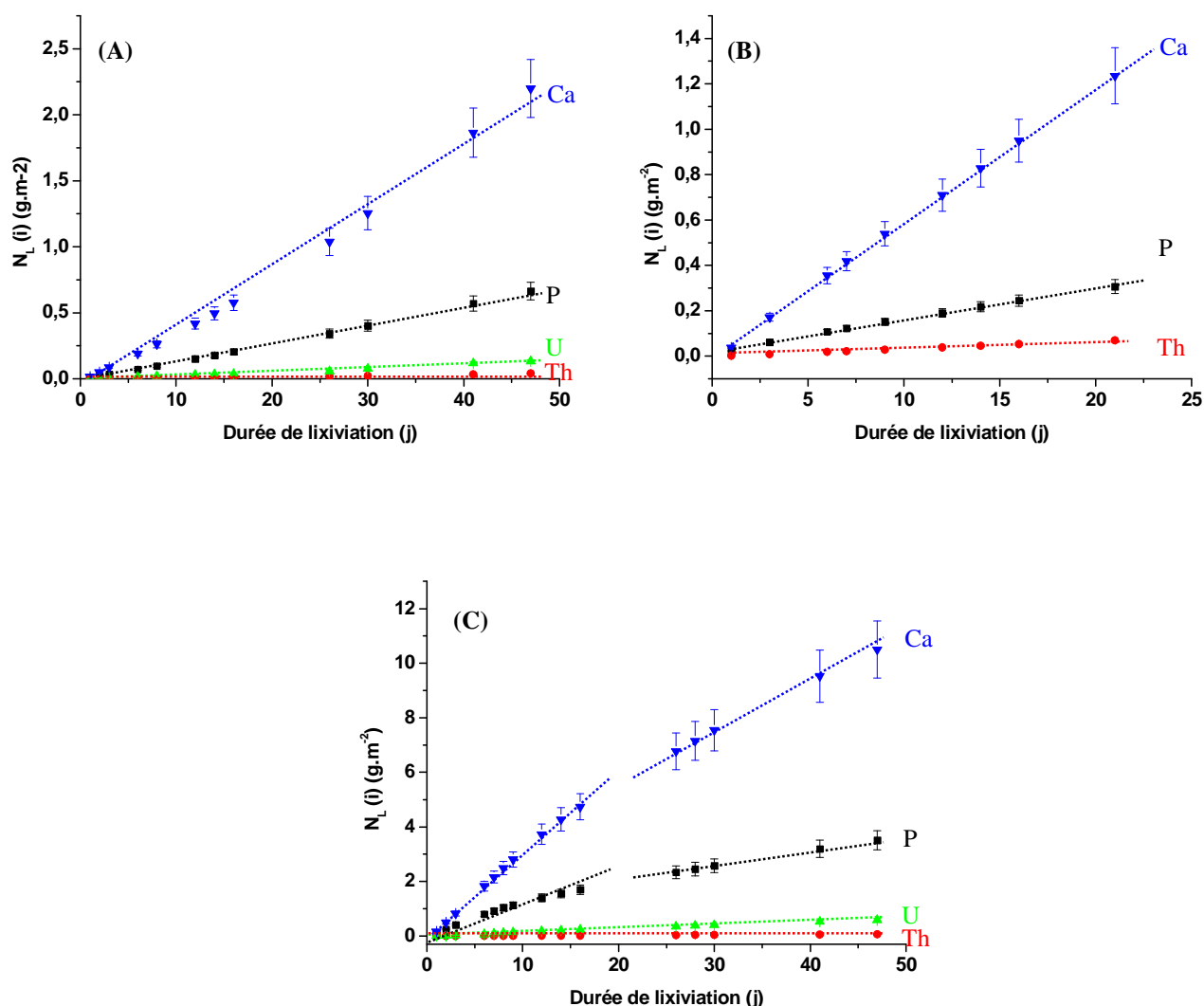


Figure III.9. Evolution des pertes normalisées $N_L(Th)$ (●), $N_L(U)$ (▲), $N_L(P)$ (■) et $N_L(Ca)$ (▼) obtenues lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C et à pH = 3 dans HNO₃ (A), HCl (B) et dans H₂SO₄ 10⁻³ M (C).

Quel que soit le milieu considéré, les résultats consignés dans le Tableau III.3 révèlent un comportement différent, d'une part, des actinides et d'autre part, du calcium et du phosphore. Ces derniers sont systématiquement relâchés avec des vitesses de dissolution normalisées plus importantes de 1 à 2 ordres de grandeurs par rapport à celles relevées pour les actinides. Comme cela a déjà été relevé lors des tests menés à 90°C dans HNO₃ 10⁻¹ M, la dissolution des échantillons apparaît donc clairement incongruente pour l'ensemble des milieux considérés. Par ailleurs, en milieux nitrique et chlorhydrique, les taux de lixiviation normalisés calculés à partir du relâchement du calcium et du phosphore atteignent respectivement 4,7 à 6,0 10⁻² g.m⁻².j⁻¹ et (1,4 ± 0,1) g.m⁻².j⁻¹. Par ailleurs, les rapports de congruence $R_L(Ca) / R_L(P)$ sont égaux à 3,4 (milieu nitrique) et 4,3 (milieu chlorhydrique)

ce qui atteste de phénomènes nettement incongruents. De plus, ces valeurs sont voisines de celles obtenues lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th, respectivement en milieu nitrique et chlorhydrique.

Par conséquent, les faibles valeurs de vitesses de dissolution normalisées obtenues pour le thorium indiquent sa précipitation rapide à la surface des échantillons altérés. Le relâchement de l'uranium s'en trouve alors affecté ce qui est probablement dû à sa rétention au sein de la phase néoformée. Afin de confirmer l'existence de phénomènes diffusifs, l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ a été tracée en fonction de la racine carrée du temps (Figure III.10A). De cette variation il apparaît deux domaines linéaires distincts mettant en évidence un mécanisme de dissolution comprenant probablement deux étapes diffusives [12,13]. A ce stade de l'étude, il est toutefois difficile d'identifier chacune de ces deux étapes.

Par ailleurs, il est important de signaler que les vitesses de dissolution normalisées relevées en milieux nitrique et chlorhydrique sont voisines ce qui demeurent cohérent avec les constantes de complexation du thorium par les ions nitrate ($\log \beta_A(Th^{4+}, NO_3^-) = 0,67$) et chlorure ($\log \beta_A(Th^{4+}, Cl^-) = 0,25$) [14,15]. Pour de telles conditions expérimentales, le milieu d'étude ne paraît donc pas avoir d'influence sur les relâchements élémentaires.

Tel n'est pas le cas lors de la dissolution des échantillons de britholites – (Th,U) en milieu sulfurique. En premier lieu, la dissolution intervient en deux étapes (correspondant à $t < 12$ jours pour la première et $t > 12$ jours pour la seconde). La diminution des valeurs de $R_L(Ca)$ et de $R_L(P)$ entre ces deux étapes est significative (facteur 2 entre ces deux domaines). Cette diminution traduit probablement la précipitation de ces deux éléments sous forme de phases secondaires. Il faut aussi noter que les valeurs des vitesses obtenues sont plus importantes ($R_L(Ca) = (0,33 \pm 0,03) 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en milieu sulfurique contre $(4,7 \pm 0,5) 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $(6,0 \pm 0,6) 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement en milieux nitrique et chlorhydrique). Cette observation peut facilement être reliée aux constantes de complexation des ions sulfate plus importantes que celles des ions nitrate et chlorure. La complexation des espèces de surface par les ions sulfate favorise par conséquent la dissolution et conduit à une augmentation significative des vitesses de dissolution normalisées.

La vitesse de dissolution normalisée $R_L(U)$ est environ cinq fois plus grande en milieu sulfurique qu'en milieu nitrique. La constante de complexation de l'uranium par les ions sulfate, plus grande que celles des ions nitrate et chlorure, permet d'expliquer cette différence. Toutefois, la valeur de $R_L(U)$ est cependant inférieure d'environ 2 ordres de grandeur que celles calculées pour le calcium et le phosphore ce qui laisse penser à des interactions entre la phase précipitée enrichie en thorium et l'uranium (ce qui en affecte le relâchement). Le tracé de l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(U)$ en fonction de la racine carrée du temps (Figure III.10B) traduit l'existence de tels phénomènes diffusifs comprenant deux étapes comme cela a été démontré en milieu nitrique [4,12,13]. La seconde qui commence après

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

environ 8 jours, peut être corrélée à la précipitation du calcium et du phosphore suggérée pour des durées de lixiviation supérieures à 12 jours.

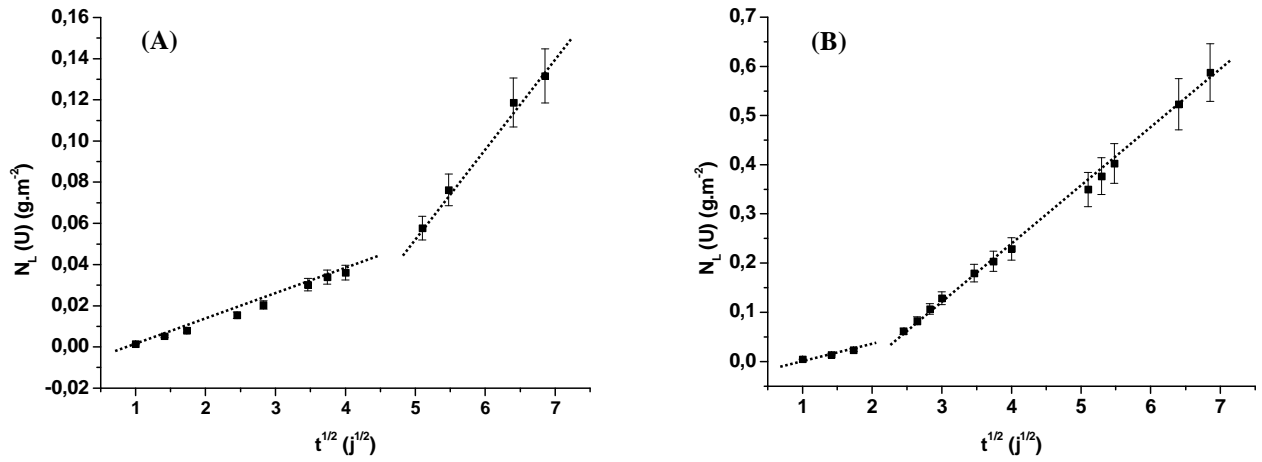


Figure III.10. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L (U)$ en fonction de la racine carrée du temps relevées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviées dans HNO_3 (A) et H_2SO_4 (B) à $70^\circ C$ ($10^{-3} M$).

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

Les tests de dissolution menés en conditions dites “statique” et “dynamique” ont systématiquement révélé le caractère incongruent de la dissolution d’échantillons de britholites. Les vitesses de dissolution normalisées se sont avérées importantes (valeurs de $R_L(\text{Ca})$ atteignant $21,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C dans $\text{HNO}_3 \text{ } 10^{-1}\text{M}$). Il est apparu que le thorium précipite rapidement au sein de phase(s) néoformée(s) quel que soit le milieu d’étude. L’uranium est quant à lui préférentiellement relâché au sein du lixiviat en raison de son oxydation probable en uranyle. Dans la plupart des conditions d’expériences, les résultats ont montré un infléchissement de la vitesse de dissolution $R_L(\text{U})$ attribué à une étape de diffusion de l’uranium à travers cette (ces) phase(s) néoformée(s). Par ailleurs, tous les tests de dissolution ont révélé que le calcium et le phosphore étaient relâchés au

III.4. Résultats relatifs à la dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides

A l'instar des expériences entreprises sur les échantillons de britholites, la dissolution de solutions solides de monazite / brabantite a été examinée pour des échantillons présentant différentes compositions, aussi bien en conditions dites "statiques" que "dynamiques", dans des conditions expérimentales variées (acidité, température, milieu, ...).

III.4.1. Résultats obtenus en conditions "statiques"

III. 4.1.1. Résultats préalables obtenus lors de la dissolution de monazites LnPO_4

Un travail préliminaire a porté sur la dissolution d'échantillons de monazites à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M. L'évolution des pertes de masse normalisées est reportée sur la Figure III.11 tandis que les vitesses de dissolution normalisées sont consignées dans le Tableau III.4. D'après ces expériences, un comportement similaire est observé pour tous les ions terre rare considérés. En effet, toutes les valeurs des R_L (i) apparaissent du même ordre de grandeur (environ $10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et diminuent après seulement quelques jours de dissolution pour atteindre $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, mettant en évidence l'existence de phases secondaires incorporant les ions terre rare. Les très faibles valeurs des vitesses de dissolution soulignent par ailleurs la très bonne durabilité chimique des échantillons de monazites (et des solutions solides de monazite / brabantite associées). Par ailleurs, elles apparaissent en très bon accord avec celles relevées dans la littérature dans le cas d'échantillons naturels de monazite [3,16,17].

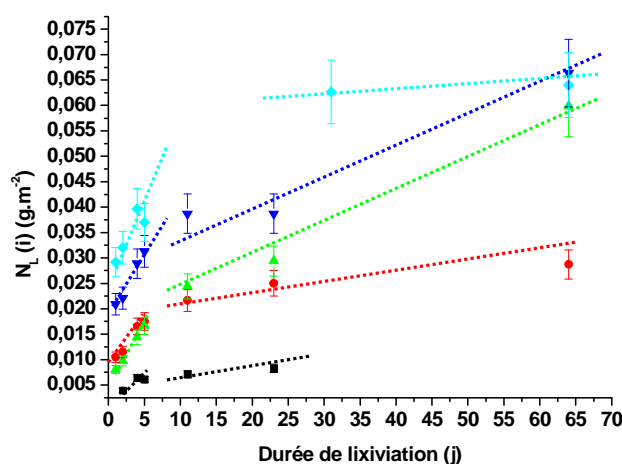


Figure III.11. Evolution des pertes de masse normalisées lors de la dissolution de LnPO_4 , ($N_L(\text{La})$ (■), $N_L(\text{Nd})$ (●), $N_L(\text{Eu})$ (▲), $N_L(\text{Gd})$ (▼) et $N_L(\text{Ce})$ (◆) à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

Tableau III.4. Taux de lixiviation normalisés pour plusieurs échantillons de monazites lixiviées à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

| | $R_L (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$ | |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| | t < 10 j | t > 10 j |
| <i>LaPO₄</i> | $(1,4 \pm 0,1) 10^{-3}$ | $(1,2 \pm 0,2) 10^{-4}$ |
| <i>CePO₄</i> | $(1,8 \pm 0,2) 10^{-3}$ | $(5,0 \pm 0,5) 10^{-4}$ |
| <i>NdPO₄</i> | $(1,0 \pm 0,1) 10^{-3}$ | $(1,2 \pm 0,1) 10^{-4}$ |
| <i>EuPO₄</i> | $(1,6 \pm 0,2) 10^{-3}$ | $(6,8 \pm 0,7) 10^{-4}$ |
| <i>GdPO₄</i> | $(1,0 \pm 0,2) 10^{-3}$ | $(4,0 \pm 0,7) 10^{-4}$ |

III.4.1.2. Résultats obtenus lors de la dissolution de solutions solides de monazite / brabantite $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$

La dissolution d'échantillons de solutions solides de monazite / brabantite de formulation générale $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$ a été étudiée en milieux nitrique et sulfurique dans des conditions de faible renouvellement. L'introduction de l'uranium est apparue importante du fait de sa forte propension à l'oxydation laquelle devrait probablement avoir des effets sur la dissolution.

En premier lieu, la dissolution d'échantillons de brabantites de compositions $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ a été étudiée à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et dans HNO_3 10^{-4} M. L'évolution des pertes de masse normalisées est reportée sur les Figures III.12 et III.13 pour ces deux solides étudiés tandis que les vitesses de dissolution normalisées sont consignées dans le Tableau III.5.

La dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ est caractérisée par une rapide précipitation du thorium tandis que l'uranium est probablement relâché en solution sous forme d'ion uranyle. Les vitesses de dissolution normalisées, $R_L(\text{U})$, s'établissent entre $10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, valeurs très faibles par rapport à celles relevées pour les échantillons de britholites – (Th,U). Une diminution de la valeur la vitesse de dissolution normalisée de l'uranium, $R_L(\text{U})$, est relevée pour des durées supérieures à 5 jours, ce qui tend à montrer que la phase précipitée à la surface de l'échantillon joue très probablement le rôle de couche de rétention vis-à-vis de l'uranium, limitant ainsi son passage au sein de la solution. Le tracé de la perte de masse normalisée en fonction de la racine carrée du temps (Figure III.12B) permet de souligner l'existence de phénomènes diffusifs lors des 10 premiers jours de lixiviation puis la précipitation de l'uranium, probablement au sein de phase(s) secondaire(s) [4,12,13,18]. Les vitesses de dissolution normalisées obtenues pour $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ apparaissent en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour certaines monazites ou des échantillons naturels de monazite / brabantite [16,17].

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

Les expériences menées sur $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ à 90°C dans HNO_3 10^{-4} M montrent l'absence de phénomènes de saturation en raison d'indice de saturation du lixiviat moindre par rapport aux expériences menées en milieux plus acides. Simultanément, la variation linéaire de la perte de masse normalisée, $N_L(\text{U})$, avec le temps souligne l'absence probable de phénomènes diffusifs. La vitesse de dissolution normalisée associée, *i.e.* $R_L(\text{U}) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ traduit la très grande durabilité chimique de ces échantillons par rapport à celle relevée dans le cas d'échantillons de britholite – (Th,U).

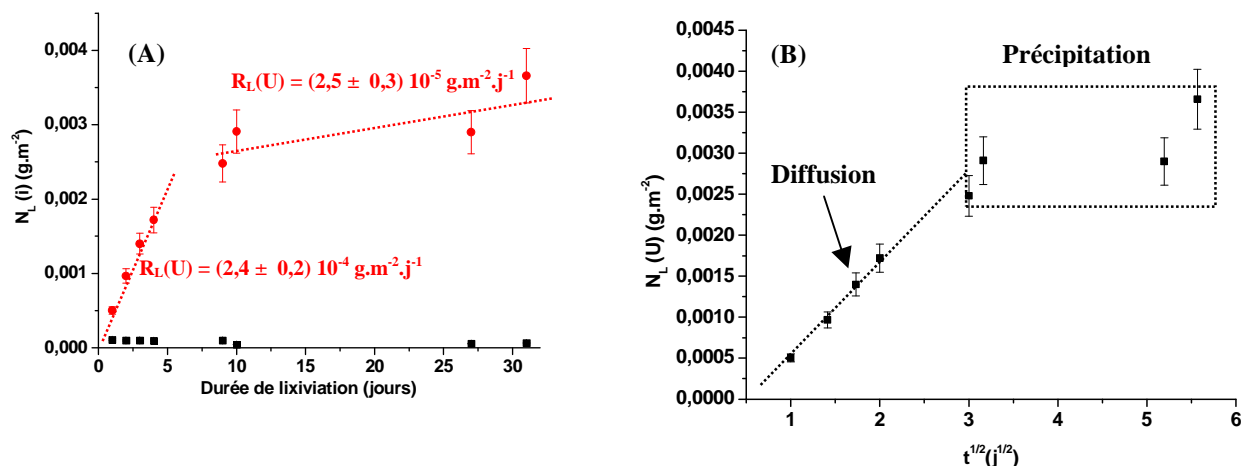


Figure III.12. Evolution des pertes de masse normalisées relevées lors de la dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ ($N_L(\text{Th})$ (■), $N_L(\text{U})$ (●)) à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (A) et variation de la perte de masse normalisée $N_L(\text{U})$ (■) en fonction de la racine carrée du temps (B).

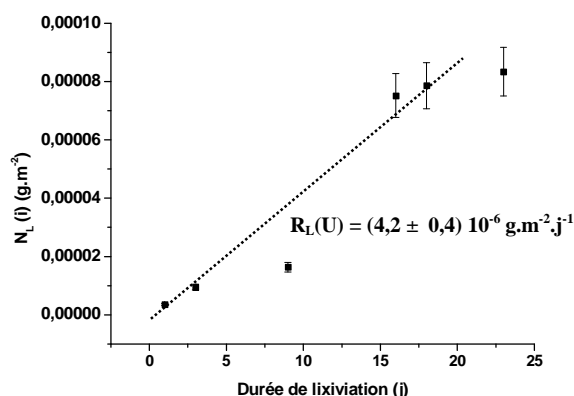


Figure III.13. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ relevées lors de la dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ (B) à 90°C dans HNO_3 10^{-4} M.

Tableau III.5. Taux de lixiviation normalisés pour différentes compositions de brabantites lixiviées à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M ou HNO_3 10^{-4} M.

| | t (j) | pH | T (°C) | R_L (U) ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) |
|---|---------|----|----------|---|
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ | < 10 | 1 | 90 | $(2,4 \pm 0,2) 10^{-4}$ |
| | > 10 | | | $(2,5 \pm 0,3) 10^{-5}$ |
| $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ | --- | 4 | 90 | $(4,2 \pm 0,4) 10^{-6}$ |

A titre de comparaison, la dissolution de solides de composition $\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$, et $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ a aussi été examinée en milieux nitrique et sulfurique à pH = 1 et pH = 4, pour des températures de 70°C et de 90°C.

Les évolutions des pertes de masse normalisées des différents solides sont reportées sur les Figures III.14, III.15 et III.17 tandis que les vitesses de dissolution normalisées associées sont consignées dans le Tableau III.6. La dissolution de $\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ révèle que le thorium est rapidement précipité à la surface des échantillons quel que soit le milieu d'étude (nitrique ou sulfurique) ce qui atteste que les conditions saturantes sont atteintes dans de telles conditions expérimentales. Cela n'est pas le cas pour l'uranium. En effet, ce dernier est relâché avec des vitesses de dissolution similaires à celles relevées pour le lanthane et l'euporium ce qui atteste du caractère congruent de la dissolution au cours des premiers jours de mise en contact entre le solide et la solution. En revanche, après une dizaine de jours de lixiviation, la précipitation du lanthane affecte les relâchements de l'uranium et de l'euporium donc les vitesses de dissolution normalisées $R_L(\text{U})$ et $R_L(\text{Eu})$. Comme cela a été observé dans le cas des britholites, l'uranium et l'euporium sont alors soumis à des phénomènes de diffusion à travers les phases formées à la surface des échantillons ce qui a été confirmé par la variation linéaire des pertes de masses normalisées $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{Eu})$ en fonction de la racine carrée du temps (Figure III.15) [4,12,13].

La comparaison des vitesses de dissolution de divers échantillons révèle aussi que la présence d'uranium au sein des échantillons se traduit par une augmentation des vitesses de dissolution normalisées $R_L(\text{i})$ ($R_L(\text{Eu})$ ($x_{\text{U}} = 0,10$) / $R_L(\text{Eu})$ ($x_{\text{U}} = 0$) = 2,7) donc par une dégradation de la durabilité chimique des matériaux. Ainsi, l'introduction de l'uranium au sein des solutions solides de monazite / brabantite conduit à une amélioration significative de la densification mais aussi à une fragilisation de sa structure facilitant ainsi la dissolution des échantillons. Toutefois, il convient de signaler que toutes les vitesses de dissolution normalisées relevées demeurent faibles comme cela était attendu sur la base de la forte durabilité chimique des solutions solides de monazite / brabantite.

De manière à évaluer l'influence du milieu lixiviant sur la dissolution des solutions solides de monazite / brabantite, des tests de lixiviation ont été menés en milieu sulfurique.

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

L'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{La})$, $N_L(\text{Eu})$ et $N_L(\text{Th})$ déterminées lors de la dissolution de $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ à 70°C dans H_2SO_4 10^{-1}M est reportée sur la Figure III.16 tandis que les vitesses de dissolution normalisées sont consignées dans le Tableau III.6. Une légère augmentation (comprise entre 1 et 2 ordres de grandeur) est relevée en milieu sulfurique par rapport aux autres milieux étudiés. Cette dernière n'est cependant pas aussi importante que celle observée pour les échantillons de britholites, soulignant à nouveau la grande résistance de brabantites à l'altération. A l'instar des échantillons de britholites, cette augmentation des vitesses de dissolution normalisées peut être facilement expliquée par la présence d'ions sulfate, plus forts agents complexants que les ions nitrate vis-à-vis des ions lanthanide et actinide. Leur interaction avec les cations constitutifs du matériau va, de ce fait, accélérer fortement la dissolution en rompant les liaisons cations-phosphate au sein du solide [14,15].

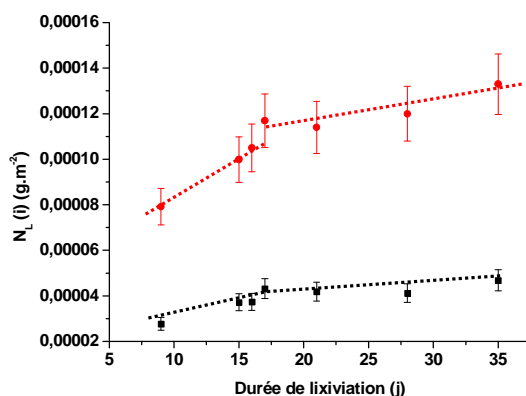


Figure III.14. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Th})$ (■) et $N_L(\text{La})$ (●) obtenues lors de la dissolution de $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ (A) à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M .

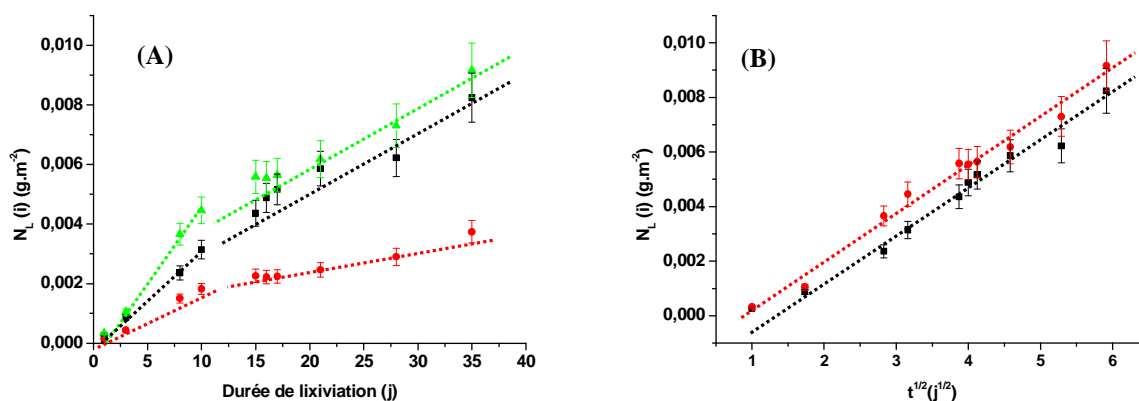


Figure III.15. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(\text{U})$ (■), $N_L(\text{La})$ (●), $N_L(\text{Eu})$ (▲) observées lors de la dissolution de $\text{La}_{0,40}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et variations de $N_L(\text{U})$ (■) et $N_L(\text{Eu})$ (●) en fonction de la racine carrée du temps (B).

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

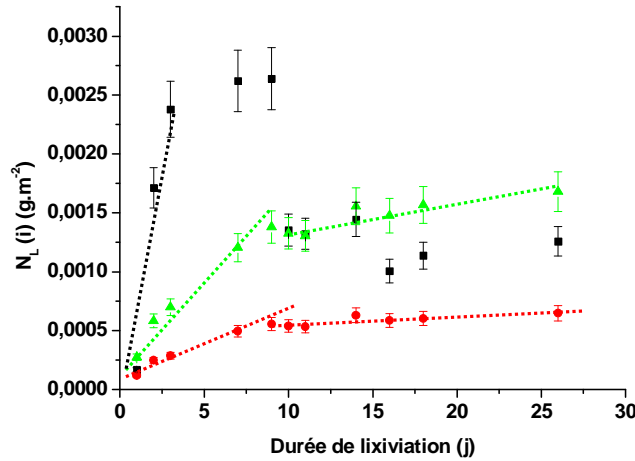


Figure III.16. Evolution des pertes de masse normalisées ($N_L(Th)$ (■), $N_L(Eu)$ (●) et $N_L(La)$ (▲)) obtenues lors de la dissolution de $La_{0,40}Eu_{0,10}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$ dans H_2SO_4 $10^{-1}M$ à $70^\circ C$.

Tableau III.6. Taux de lixiviation normalisés obtenus pour différentes compositions d'échantillons de monazite / brabantite lixiviées dans HNO_3 et H_2SO_4 à plusieurs pH et diverses températures.

| | <i>La</i> _{0,4} <i>Eu</i> _{0,1} <i>Ca</i> _{0,25} <i>Th</i> _{0,25} <i>PO</i> ₄ | | <i>La</i> _{0,4} <i>Eu</i> _{0,1} <i>Ca</i> _{0,25} <i>Th</i> _{0,25} <i>PO</i> ₄ | | <i>La</i> _{0,4} <i>Eu</i> _{0,1} <i>Ca</i> _{0,25} <i>U</i> _{0,25} <i>PO</i> ₄ | | |
|--|--|------------------------------|--|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| <i>t</i> (j) | < 7 | > 7 | < 7 | > 7 | < 10 | > 10 | |
| <i>Milieu</i> | HNO ₃ | | H ₂ SO ₄ | | HNO ₃ | | |
| <i>pH</i> | 1 | | 1 | | 1 | | |
| <i>T</i> (°C) | 90 | | 70 | | 90 | | |
| <i>R_L</i> (g.m ⁻² .j ⁻¹) | <i>Th</i> | N.D.* | N.D.* | (7,7 ± 0,8) 10 ⁻⁴ | N.D.* | --- | --- |
| | <i>U</i> | --- | --- | --- | --- | (3,1 ± 0,3) 10 ⁻⁴ | (1,8 ± 0,2) 10 ⁻⁵ |
| | <i>La</i> | (1,7 ± 0,2) 10 ⁻⁶ | (1,9 ± 0,2) 10 ⁻⁷ | (7,9 ± 0,8) 10 ⁻⁵ | (6,3 ± 0,6) 10 ⁻⁶ | (1,8 ± 0,3) 10 ⁻⁴ | (7,2 ± 0,7) 10 ⁻⁵ |
| | <i>Eu</i> | (4,3 ± 0,4) 10 ⁻⁶ | (9,4 ± 0,9) 10 ⁻⁶ | (1,9 ± 0,2) 10 ⁻⁴ | (2,1 ± 0,2) 10 ⁻⁵ | (4,5 ± 0,5) 10 ⁻⁴ | (2,5 ± 0,3) 10 ⁻⁵ |

* N.D. : Non Déterminé

L'étude préalable réalisée sur la dissolution d'échantillons monolithiques de monazite en conditions dites "statiques" a montré que ces matériaux présentent une très grande résistance à l'altération ($10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \leq R_L(i) \leq 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C). Par ailleurs, la précipitation des ions terre rare au sein de phases néoformées est très rapidement observée.

Des études similaires menées sur des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite confirment ces premières indications ($R_L(i) \leq 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). La dissolution s'est rapidement révélée incongruente : la précipitation du thorium intervenant quel que soit le milieu lixiviant. L'uranium est, comme dans le cas des échantillons de britholites, préférentiellement relâché au sein de la solution lixiviante en raison de son oxydation en uranium (VI). La diminution de la vitesse de dissolution $R_L(U)$, relevée dans tous les milieux étudiés lors de la prolongation des tests de lixiviation a été attribuée à des phénomènes diffusifs de l'uranium au sein des couches néoformées. De plus, la précipitation de l'uranium a aussi été observée pour des durées de lixiviation supérieures.

Cette étude a enfin révélé une dégradation de la résistance des matériaux à l'altération lorsque la teneur en uranium augmente au sein du matériau. En effet, une augmentation significative des vitesses de dissolution normalisées des ions lanthanide a été relevée pour les échantillons contenant de l'uranium ($R_L(\text{Eu}) (x_U = 0,10) / R_L(\text{Eu}) (x_U = 0) = 2,7$).

III.4.2. Résultats obtenus en conditions "dynamiques"

A l'instar des études menées sur les britholites, des tests de lixiviation ont été réalisés en mode dynamique sur des solutions solides de monazite / brabantite de manière à éviter (minimiser) la précipitation de phases néoformées. Plusieurs techniques d'analyses parmi lesquelles l'ICP-MS, l'ICP-AES et la KPA (Kinetic Phosphorescence Analysis) ont alors été utilisées. L'ICP-MS et l'ICP-AES ont permis d'accéder aux vitesses de dissolution normalisées des différents éléments tandis que la technique KPA a été spécifiquement employée pour la détermination de la concentration d'uranium (VI) en solution.

L'évolution des pertes de masse normalisées ainsi que les vitesses de dissolution normalisées, obtenues lors de la dissolution de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ sont reportées dans la Figure III.17 et le Tableau III.7 pour plusieurs conditions expérimentales. Les valeurs de $R_L(U)$ obtenues lors des premiers jours de dissolution étant voisines à $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 2$, elles ont été attribuées à la dissolution de phases résiduelles de synthèse. Il apparaît aussi que les vitesses de dissolution déterminées pour des durées de lixiviation plus importantes sont légèrement supérieures à celles relevées en conditions statiques ($R_L(i) \approx 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ce qui

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

apparaît en bon accord avec la rapide précipitation de phases secondaires au cours des premiers jours de dissolution dans des conditions de faible renouvellement du lixiviat.

Les expériences menées en conditions “dynamiques” ont révélé une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée $R_L(U)$ avec l’acidité du milieu lixiviant ($pH = 1$ et $pH = 3$). L’ordre partiel par rapport aux protons, n_H , associé s’établit à $0,18 \pm 0,02$ (Tableau III.7), valeur en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour ce type de matériaux [1,6]. Elle semble indiquer que le processus de dissolution du solide est associé à des phénomènes contrôlés par des réactions de surface et non par de transport. Sur la base des vitesses de dissolution normalisées obtenues, et de l’ordre partiel par rapport à la concentration en protons, la constante k_T' (constante de vitesse apparente à $pH = 0$) a été évaluée à $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Dans de telles conditions, l’extrapolation de la vitesse de dissolution à un pH voisin de 7 conduit à $R_L(U) = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Tableau III.7. Taux de lixiviation normalisés et valeurs de k_T' obtenus lors de la dissolution de $La_{0,50}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,10}PO_4$ lixivié dans HNO_3 à $70^\circ C$ et à différentes valeurs de pH .

| t (j) | pH | $R_L (U) (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$ |
|--------------|----|---|
| < 8 | 1 | $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ |
| > 8 | | $(7,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$ |
| < 5 | 2 | $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ |
| > 5 | | $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ |
| --- | 3 | $(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ |
| --- | 4 | $(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ |
| $n_H = 0,18$ | | $k_T' = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ |

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

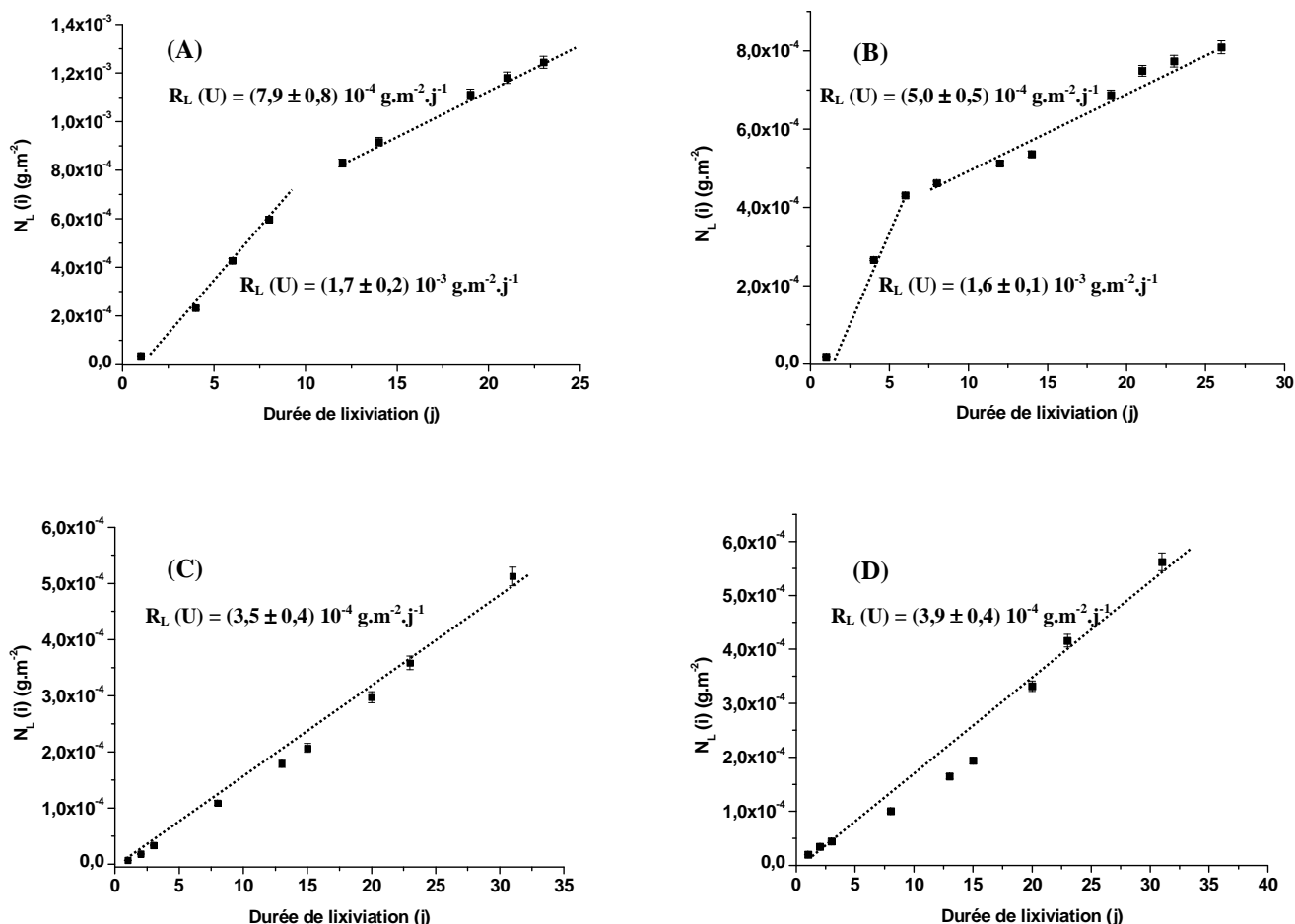


Figure III.17. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L(U)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ à 70°C dans HNO_3 10^{-1}M (A), HNO_3 10^{-2}M (B), HNO_3 10^{-3}M (C) et HNO_3 10^{-4}M (D).

L'évolution des pertes de masses normalisées de plusieurs échantillons de brabantite $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5-x}\text{U}_x\text{PO}_4$ est reportée pour plusieurs milieux acides sur les Figures III.18 et III.19 tandis que les vitesses de dissolution associées sont consignées dans le Tableau III.8.

Seule l'évolution de la perte de masse normalisée du thorium a été suivie lors de la dissolution de la brabantite – Th (Figure III.18). D'après cette étude, la vitesse de dissolution normalisée s'établit à $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ alors qu'aucune précipitation du thorium n'a été démontrée y compris après 30 jours de lixiviation à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M . Il est important de signaler que cette valeur demeure nettement inférieure à celle obtenue en conditions statiques pour la brabantite $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$.

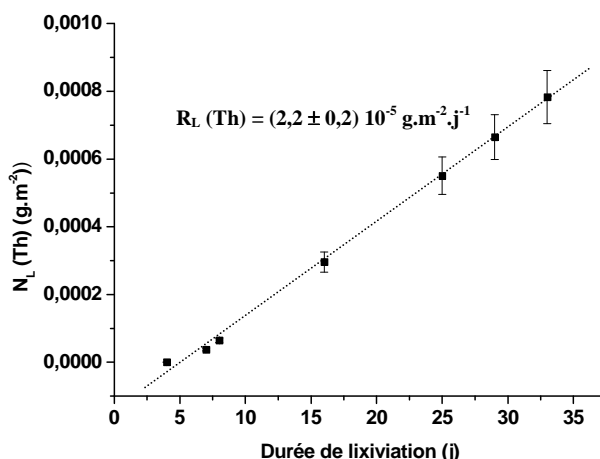


Figure III.18. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L (Th)$ lors de la dissolution de $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ à $90^\circ C$ dans $HNO_3 10^{-1} M$.

A partir des vitesses de dissolution normalisées consignées dans le Tableau III.8, il a été possible d'estimer les ordres partiels par rapport aux protons n_H pour les divers échantillons étudiés (Tableau III.9). Toutes les valeurs obtenues apparaissent voisines de celles obtenues lors de la dissolution de $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,10}PO_4$ ($0,11 < n_H < 0,19$) tandis que les constantes de vitesse apparentes k_T' (à $pH = 0$) s'établissent entre $1,7 \cdot 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1}$ et $7,4 \cdot 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1}$. Ces données soulignent une faible influence de la quantité d'uranium sur ces paramètres cinétiques associés à la réaction de dissolution.

La comparaison directe de la durabilité chimique des échantillons altérés tend à confirmer les observations attendues d'après les expériences menées en conditions statiques. En effet, il apparaît que les vitesses de dissolution normalisées augmentent légèrement avec la teneur en uranium au sein du matériau (d'environ $10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1}$ à $5 \cdot 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1}$) pour atteindre une valeur seuil lorsque $x_U \geq 0,3$. L'introduction d'uranium au sein du matériau permet donc d'atteindre une meilleure densification des échantillons mais en raison de son oxydation en uranium (VI), elle semble aussi favoriser la dissolution de la brabantite.

La comparaison des vitesses de dissolution normalisées dans le cas des échantillons de $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ et $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,15}U_{0,10}PO_4$ lixiviés à $90^\circ C$ dans $HNO_3 10^{-1} M$ montre que la présence d'ions terre rare semble aussi diminuer la durabilité chimique des matériaux.

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

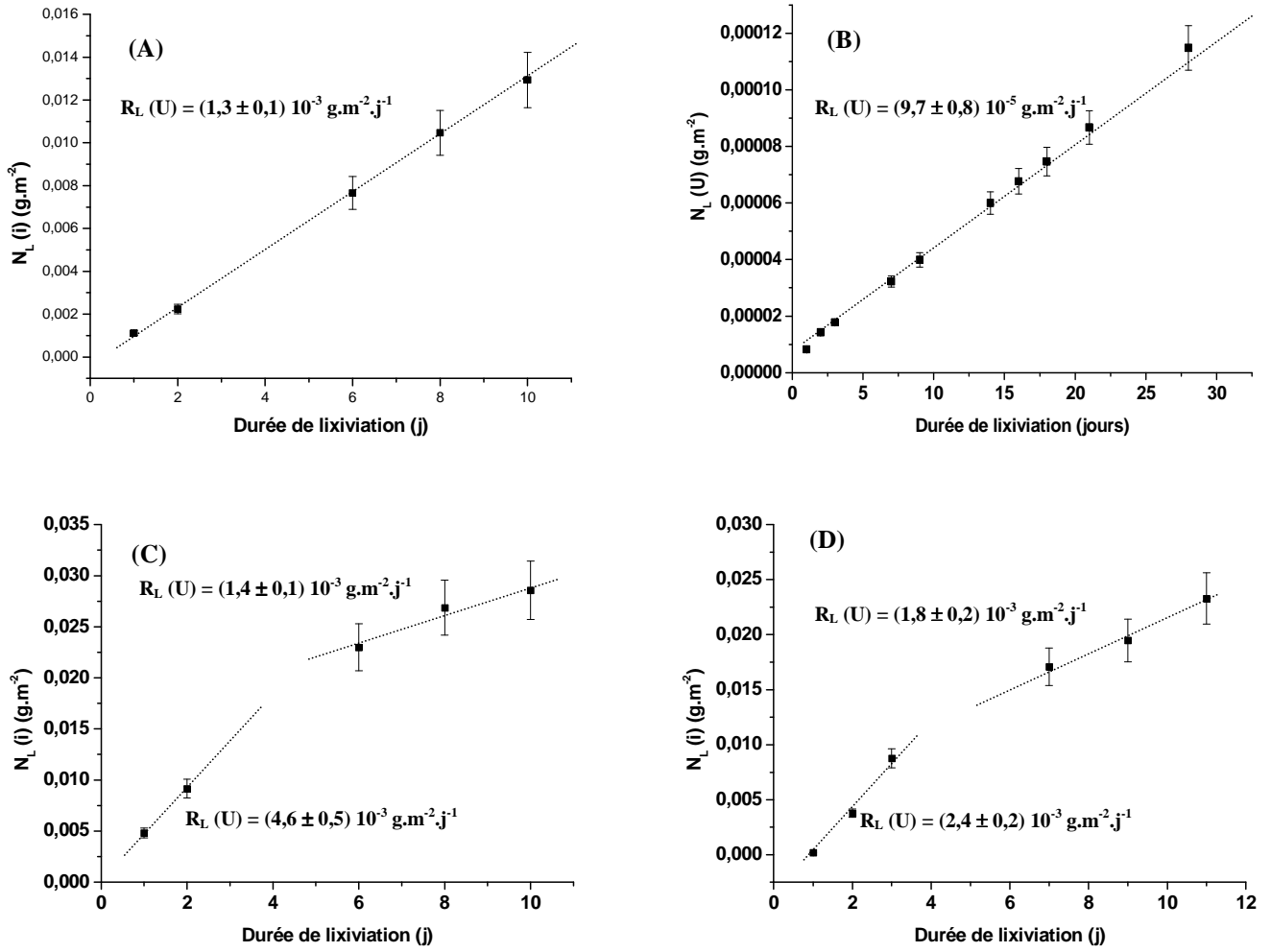


Figure III.19. Evolution des pertes de masse normalisées $N_L (U)$ lors de la dissolution d'échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,3}\text{U}_{0,2}\text{PO}_4$ à 70°C (A), de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ à 70°C (B), de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,2}\text{U}_{0,3}\text{PO}_4$ à 70°C (C) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,4}\text{PO}_4$ (B) dans HNO_3 10^{-1}M .

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

Tableau III.8. Taux de lixiviation normalisés des brabantites $Ca_{0,5}Th_{0,5-x}U_xPO_4$ en milieu nitrique.

| | t (j) | Milieu | pH | T (°C) | $R_L(i)$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) | |
|-------------------------------|---------|------------------|----|----------|--------------------------------|-------------------------|
| | | | | | Th | U |
| $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ | --- | HNO ₃ | 1 | 90 | $(2,2 \pm 0,2) 10^{-5}$ | --- |
| $Ca_{0,5}Th_{0,4}U_{0,1}PO_4$ | --- | HNO ₃ | 1 | 70 | --- | $(9,7 \pm 0,8) 10^{-5}$ |
| | --- | | 1 | | --- | $(1,3 \pm 0,1) 10^{-3}$ |
| $Ca_{0,5}Th_{0,3}U_{0,2}PO_4$ | --- | HNO ₃ | 3 | 70 | $(8,9 \pm 0,9) 10^{-4}$ | --- |
| | --- | | 4 | | --- | $(6,0 \pm 0,6) 10^{-4}$ |
| $Ca_{0,5}Th_{0,2}U_{0,3}PO_4$ | < 2 j | HNO ₃ | 1 | 70 | --- | $(4,6 \pm 0,5) 10^{-3}$ |
| | > 2 j | | | | --- | $(1,4 \pm 0,1) 10^{-3}$ |
| | --- | | 3 | | --- | $(1,9 \pm 0,2) 10^{-3}$ |
| $Ca_{0,5}Th_{0,1}U_{0,4}PO_4$ | < 2 j | HNO ₃ | 1 | 70 | --- | $(2,4 \pm 0,2) 10^{-3}$ |
| | > 2 j | | | | --- | $(1,8 \pm 0,2) 10^{-3}$ |
| | < 2 j | | 4 | 70 | --- | $(1,1 \pm 0,1) 10^{-3}$ |
| | > 2 j | | | | --- | $(3,1 \pm 0,3) 10^{-4}$ |

Tableau III.9. Ordres partiels par rapport aux protons n_H , constantes de vitesse apparentes à $pH = 0$ et vitesses de dissolution normalisées extrapolées à $pH = 7$ pour différentes compositions d'échantillons de brabantites.

| | n_H | k_T' ($g.m^{-2}.j^{-1}$) | $R_L(U)$ à $pH = 7$ ($g.m^{-2}.j^{-1}$) |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|---|
| $Ca_{0,5}Th_{0,3}U_{0,2}PO_4$ | $0,11 \pm 0,01$ | $(1,7 \pm 0,1) 10^{-3}$ | $(2,9 \pm 0,3) 10^{-4}$ |
| $Ca_{0,5}Th_{0,2}U_{0,3}PO_4$ | $0,20 \pm 0,02$ | $(7,4 \pm 0,8) 10^{-3}$ | $(2,9 \pm 0,3) 10^{-4}$ |
| $Ca_{0,5}Th_{0,1}U_{0,4}PO_4$ | $0,12 \pm 0,01$ | $(3,3 \pm 0,4) 10^{-3}$ | $(4,8 \pm 0,5) 10^{-4}$ |

III. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions éloignées de la saturation

Les tests de dissolution réalisés en conditions “dynamiques” sur les échantillons de solutions solides de monazite / brabantite ont permis d’accéder à des vitesses de dissolution normalisées comprises entre $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour l’ensemble des solides étudiés. Les faibles valeurs de ces vitesses confirment la très grande durabilité chimique de tels matériaux.

Par ailleurs, il est apparu que l’augmentation de la teneur en uranium et la présence d’ions terre rare semblent diminuer la résistance des matériaux à l’altération.

Les ordres partiels par rapport aux protons déterminés pour différents échantillons sont compris entre $0,11 < n_H < 0,20$, valeurs caractéristiques de phénomènes contrôlés par des réactions de surface. L’évaluation des paramètres cinétiques associés à la dissolution ont permis d’extrapoler les vitesses de dissolution à un pH voisin de 7 ($R_L(U)$ voisine de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

Références bibliographiques

- [1] A.C. Thomas, dans : "*Etude de la dissolution du Phosphate-Diphosphate de Thorium : aspect cinétique - aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-00-09, **2000**.
- [2] C. Chaïrat, E. H. Oelkers, J. Schott, J. E. Lartigue, *J. Nucl. Mater.*, 354, 14, **2006**
- [3] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, 352, 224, **2006**
- [4] N. Dacheux, N. Clavier, J. Ritt, *J. Nucl. Mater.*, 349, 291, **2006**
- [5] P. Aagaard, H. Helgeson, *Am. J. Sci.*, 282, 237, **1982**.
- [6] L. Chou, R. Wollast, *Am. J. Sci.* 258, 963, **1985**.
- [7] A.E. Blum, A.C. Lasaga, *Nature*, 331, 431, **1988**.
- [8] E. Östholts, J. Bruno, I. Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 613, **1994**.
- [9] G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1847, **1986**.
- [10] N. Dacheux, N. Clavier, A. C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J. E. Lartigue, C. Guy, *C. R. Chimie*, 7, 1141, **2004**
- [11] J. Schott, R.A. Berner, E.L. Sjöberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2123, **1981**
- [12] A.C. Lasaga, dans : "*Kinetic Theory In Earth Science*", Eds. Princeton Press, **1998**
- [13] Guillaume Heisbourg, dans : "*synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de ThO₂ et des solutions solides Th_{1-2x}U_xO₂ (M = U, Pu)*" Thèse de l'université Paris Sud – 11, IPNO T-03.09, **2003**
- [14] L.G. Sillén, dans : "*Stability constants of metal-ion complexes*", Special publication n°17, The Chemical Society, Eds. Burlington House (London), **1964**.
- [15] B. Fourest, G. Lagarde, J. Perrone, V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *New J. Chem.*, 23, 645, **1999**.
- [16] E. H. Oelkers, F. Poitrasson, *Chem. Geol.*, 191, 73, **2002**
- [17] B. C. Sales, C. W. White, L. A. Boatner, *Nuclear and waste management*, 4, 281, **1983**
- [18] A.C. Robisson, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, *J. Nucl. Mater.*, 295, 249, **2001**

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Comme cela a été décrit précédemment, l'approche cinétique développée dans le cadre de l'étude de la résistance à l'altération de britholites ou de solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides a confirmé la précipitation souvent rapide de certains éléments au sein de phases secondaires formées en aval du processus initial de dissolution. Ces phases pouvant être d'une importance capitale vis-à-vis de la rétention à long terme des actinides et plus généralement des radionucléides, il est apparu indispensable de procéder à leur identification et puis à leur caractérisation complète. Pour cela, une étude thermodynamique a été menée en utilisant deux approches : une approche par "sous – saturation" et une approche par "sur – saturation". La première, présentée ci-dessous, a permis d'identifier les phases néoformées en aval du processus d'altération des britholites et des solutions solides de monazite / brabantite. Dans ce but, différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la MicroAnalyse par Sonde Electronique (MASE), la spectroscopie μ – Raman et spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été mises en œuvre.

IV.1. Dissolution d'échantillons frittés de britholites

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, différents milieux et températures ont été étudiés au cours de ce travail. En raison d'une précipitation rapide de phases secondaires lors de la dissolution des britholites, l'identification des phases a été entreprise à partir des tests de dissolution effectués indifféremment en modes statique et dynamique. Comme cela apparaît sur la photographie reportée sur la Figure IV.1, la précipitation de phase(s) secondaire(s) intervient parfois très rapidement. Dans le cas présent, la nette différence de couleur relevée atteste du relâchement préférentiel de l'uranium et de la précipitation sélective du thorium à la surface de l'échantillon.

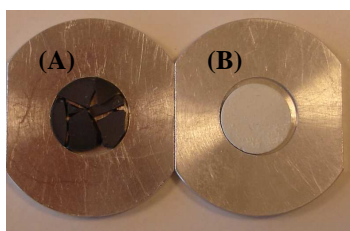


Figure IV.1. Observation de pastilles de britholites – (Th,U) saine (A) et lixiviée à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M pendant 1 semaine (B)

IV.1.1. Etude des échantillons frittés de britholites – Th

IV.1.1.1. Observations d'échantillons lixiviés par MEB

Des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur les divers échantillons altérés. Certaines micrographies enregistrées sur des échantillons frittés de britholites – Th lixiviés dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C en conditions statiques ou dynamiques sont présentées sur la Figure IV.2.

Comme cela a déjà été reporté dans le cadre de l'étude de la dissolution d'échantillons frittés de β -PDTU [1], la première étape réside dans une attaque préférentielle intervenant au niveau des joints de grains, véritables zones de faiblesse du matériau lors de l'altération (Figure IV.2C et IV.2D). Il en découle une modification significative de la topologie de surface, avec formation de "crevasses" qui paraissent être le siège de la formation d'une couche gélatineuse. Corrélativement, une seconde phase, parfaitement définie et présentant une morphologie en forme de bâtonnets précipite à la surface de l'ensemble du matériau altéré (IV.2D : ①). Ces aiguilles de quelques centaines de nanomètres de diamètre et de 3 à 10 μm de longueur, rappellent la morphologie de rhabdophanes préparées en conditions de sur – saturation [2]. Des analyses X-EDS entreprises sur ces aiguilles ont révélé un enrichissement en néodyme, calcium, thorium et phosphore. Inversement, la phase gélatineuse et probablement amorphe observée en périphérie des grains ainsi qu'à la surface du matériau (IV.2D : ②) paraît enrichie en silicium. Comme cela est nettement visible sur la micrographie IV.2E, la phase cristalline, initialement éparse, finit par recouvrir la totalité de la surface du matériau altéré.

Une étude similaire entreprise dans HNO_3 10^{-4} M à 70°C a permis de confirmer de telles observations (micrographies IV.2A et IV.2B) ce qui semble traduire une constance du mécanisme de dissolution à travers le déchaussement initial de grains (phénomène particulièrement visible sur la micrographie IV.2A) puis la formation de phases secondaires (l'une cristalline et l'autre amorphe : micrographie IV.2E). Néanmoins, il est important de signaler que dans HNO_3 10^{-4} M, la couche amorphe recouvre la totalité de la surface du solide tandis que la phase cristalline est distribuée de manière éparse. Cela apparaît cohérent avec une moindre progression de l'avancement associé à la réaction de dissolution dans HNO_3 10^{-4} M par rapport à celle relevée dans HNO_3 10^{-1} M du fait de la moindre concentration de protons en solution. Toutefois, cette différence pourrait aussi suggérer le caractère instable de la phase amorphe lors de la prolongation des expériences de la dissolution.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

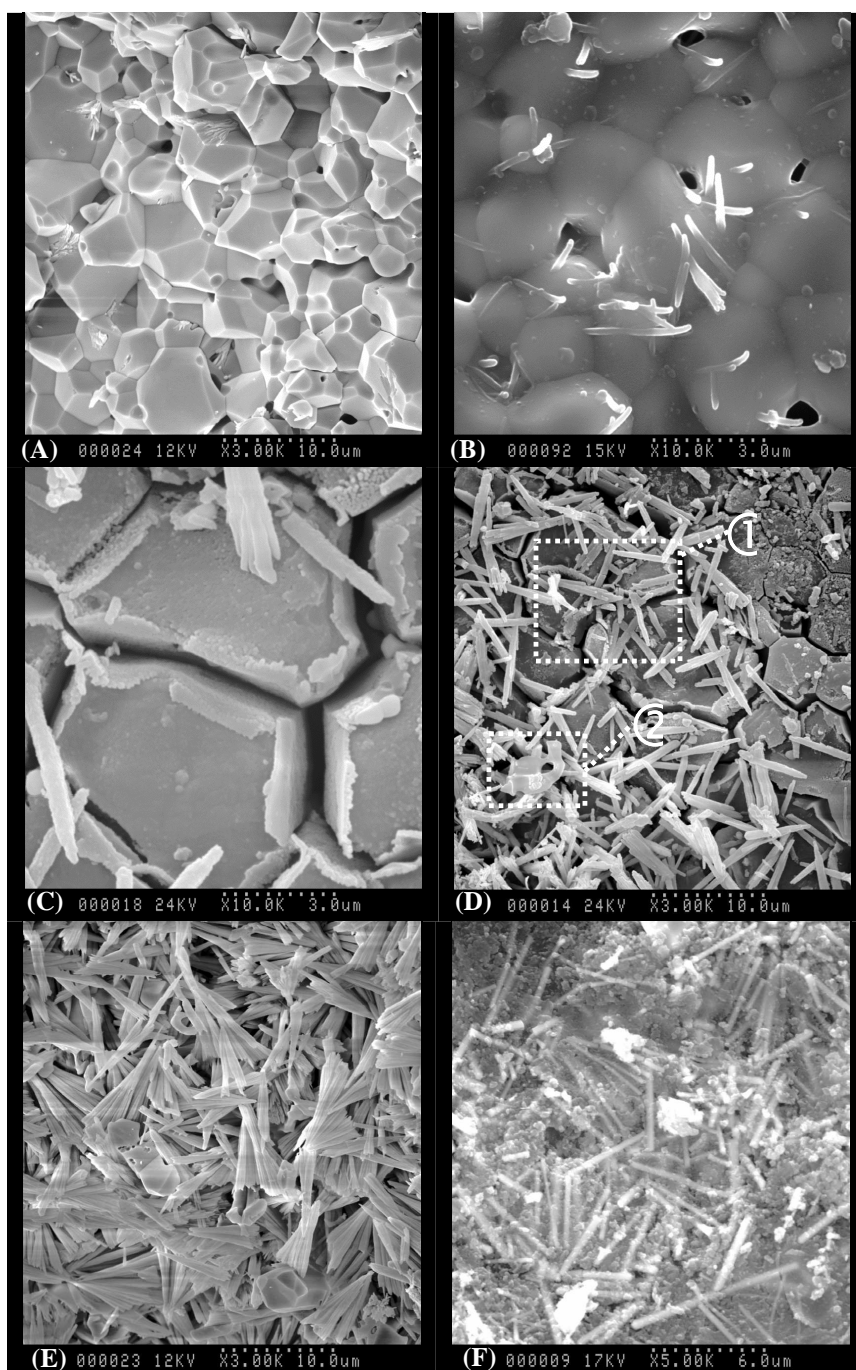


Figure IV.2. Observations par MEB d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 70°C pendant 3 mois dans HNO_3 10^{-4} M (A, B), à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M pendant 2 semaines (C, D) et 1 mois (E) et à 90°C pendant deux semaines dans HNO_3 1 M (F).

De manière à étendre la description de ces phénomènes de dissolution à d'autres milieux d'études, des observations par MEB ont été entreprises sur des échantillons de britholites – Th lixiviés dans HNO_3 1 M à 90°C (Figure IV.2F). Ces conditions de lixiviation, pourtant très éloignées des précédentes, permettent d'observer nettement la coexistence des deux phases précédemment décrites. La phase cristallisée présente la même morphologie en forme d'aiguilles, caractéristique de la structure rhabdophane tandis que la phase amorphe recouvre la totalité de la surface du matériau altéré dans de telles conditions expérimentales,

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

conduisant à l'impossibilité d'observer la microstructure du solide initial. Les analyses X-EDS ont confirmé un enrichissement en néodyme, calcium, thorium et phosphore dans la phase cristalline et en silicium au sein de la phase amorphe.

Des expériences similaires ont été menées en milieux chlorhydrique et sulfurique. Certaines observations par MEB sont reportées sur les Figures IV.3 et IV.4. D'après ces expériences, la même morphologie en forme de bâtonnets caractéristique de la rhabdophane est observée en milieu chlorhydrique. Les cristaux paraissent allongés, de taille voisine de 3 à 6 μm de longueur et de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Les expériences de cartographie X-EDS confirment les résultats relevés en milieu nitrique. En revanche, il est important de signaler l'absence de phase amorphe contrairement à ce qui a été relevé en milieu nitrique.

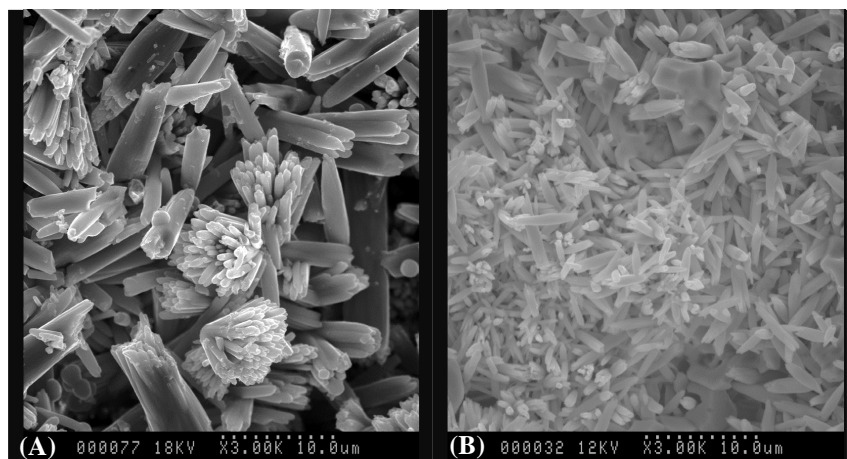


Figure IV.3. Observations par MEB d'échantillons frittés de britholites – Th lixiviés à 70°C dans $\text{HCl } 10^{-1}\text{M}$ pendant 3 semaines.

L'étude menée en milieu sulfurique a révélé la présence de deux phases. La première présente la morphologie décrite précédemment pour la rhabdophane tandis que la seconde paraît plus "anguleuse". Les analyses X-EDS ont révélé une composition voisine de celles observées précédemment à laquelle s'ajoute la présence de soufre. La seconde phase est associée à un enrichissement significatif en calcium et en soufre, suggérant la formation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [3]. L'importance de l'anion complexant associé au milieu d'étude paraît donc capitale lors de l'atteinte des conditions saturantes. Celle-ci apparaît d'autant plus importante que la constante de complexation de l'anion (associé à l'acide utilisé) avec les cations du solide est importante et que les produits de solubilité des précipités sont faibles. Il est ainsi possible de distinguer nettement le cas des milieux chlorhydrique et nitrique où seules les phases cristallines phosphatées sont formées tandis que des phases sulfatées sont précipitées en milieu sulfurique. Ces observations sont aussi en bon accord avec les résultats formulés sur la base de l'étude cinétique puisque la présence d'ions sulfate en solution a systématiquement

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

conduit à une augmentation significative de la vitesse de dissolution normalisée des matériaux par rapport aux tests de lixiviation menés en milieux nitrique et chlorhydrique [4,5].

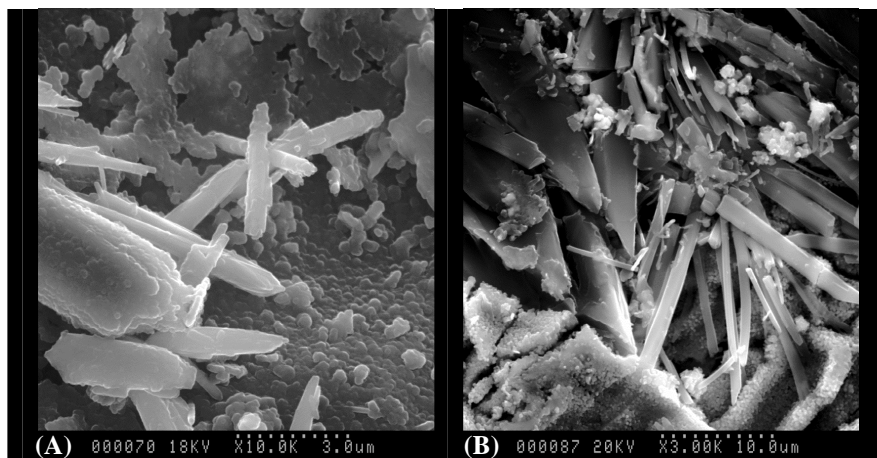


Figure IV.4. Observations par MEB d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 70°C dans $H_2SO_4 10^{-1} M$ pendant 3 semaines.

IV.1.1.2. Caractérisation des phases néoformées par MASE

De manière à déterminer la composition élémentaire des diverses phases néoformées, des microanalyses par sonde électronique ont aussi été entreprises. Les résultats obtenus pour les deux phases précipitées lors de l'altération d'échantillons de britholites – Th dans $HNO_3 10^{-1} M$ à 90°C en conditions dynamiques et statiques sont reportés dans le Tableau IV.1. D'après ces résultats, il apparaît que les phases ② et ④ présentent la même composition que le solide initial. Ces dernières ont été identifiées à de la britholite résiduelle.

En revanche, une nette différence est observée entre les phases ① (mode statique) et ③ (mode dynamique). En effet, la phase ① n'est constituée que de calcium, de néodyme, de thorium et de phosphore. Les rapports stoechiométriques Cat. / P et Nd / (Ca + P) sont respectivement voisins de l'unité (*i.e.* $0,98 \pm 0,04$) et de 0,5 (*i.e.* $0,45 \pm 0,05$). D'après cette indication, il semble qu'il s'agisse d'un phosphate de calcium, de néodyme et de thorium de formule $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, n H_2O$.

Des différences de composition sont observées lors des tests de lixiviation menés dans des conditions de faible renouvellement. En effet, les pourcentages massiques en calcium et en phosphore sont respectivement plus et moins importants que pour la phase ①. De plus le rapport molaire Cat. / P demeure très éloigné de l'unité (*i.e.* $1,8 \pm 0,2$). Ces différences pourraient être liées à la coprécipitation de deux phases ou à la présence de phase néoformée et de britholite résiduelle, rendant alors l'interprétation des résultats plus délicate. Les pourcentages molaires en thorium et en néodyme étant cependant voisins, il apparaît probable que la précipitation d'une phase similaire à celle observée précédemment en conditions de fort renouvellement se produise.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.1. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

| Conditions de lixiviation | Dynamiques | | Statiques | |
|--------------------------------------|---|------------------------|------------------|------------------------|
| | Phase ① | Phase ② | Phase ③ | Phase ④ |
| % mass. (O) | $27,8 \pm 2,8$ | $34,7 \pm 3,5$ | $27,9 \pm 2,8$ | $34,8 \pm 3,5$ |
| % mass. (F) | $0,1 \pm 0,1$ | $1,6 \pm 0,2$ | $0,1 \pm 0,1$ | $1,6 \pm 0,2$ |
| % mass. (Si) | $0,1 \pm 0,1$ | $3,7 \pm 0,1$ | $0,1 \pm 0,1$ | $3,7 \pm 0,1$ |
| % mass. (P) | $13,6 \pm 0,3$ | $12,3 \pm 0,3$ | $12,2 \pm 0,3$ | $12,2 \pm 0,4$ |
| % mass. (Ca) | $6,2 \pm 0,2$ | $31,5 \pm 1,1$ | $12,9 \pm 0,3$ | $31,2 \pm 1,1$ |
| % mass. (Nd) | $19,2 \pm 1,1$ | $6,3 \pm 0,9$ | $15,3 \pm 1,0$ | $6,1 \pm 0,8$ |
| % mass. (Th) | $33,2 \pm 3,2$ | $10,6 \pm 1,8$ | $31,5 \pm 3,3$ | $10,4 \pm 1,8$ |
| Cat. / P | $0,98 \pm 0,05$ | $2,2 \pm 0,2$ | $1,8 \pm 0,1$ | $2,2 \pm 0,2$ |
| Nd / (Ca + Th) | $0,45 \pm 0,03$ | $0,05 \pm 0,01$ | $0,23 \pm 0,01$ | $0,05 \pm 0,01$ |
| Identification (*) | $\text{Nd}_{0,31}\text{Ca}_{0,35}\text{Th}_{0,33}\text{PO}_4$ | Britholite - Th | --- | Britholite – Th |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

Les mêmes études ont été menées sur des échantillons lixiviés à 90°C dans des milieux plus agressifs tels que HNO_3 1 M (Tableau IV.2). D'après ces résultats, il apparaît que la phase notée ① présente un enrichissement en thorium, fluor et phosphore. Le rapport molaire Th / (P + F) étant proche de 0,5 (*i.e.* $0,54 \pm 0,05$), cette phase a été identifiée comme étant le fluorophosphate de thorium ThFPO_4 . Deux phases enrichies en calcium, néodyme, thorium et phosphore sont aussi observées. Ces phases présentent des rapports molaires Cat. / P voisins de l'unité (respectivement $1,00 \pm 0,05$ et $0,99 \pm 0,04$ pour les phases ② et ③) mais des compositions élémentaires distinctes. La phase ② présente des rapports équimolaires entre tous les cations tandis que la phase ③ apparaît nettement enrichie en néodyme. D'après les résultats consignés dans le Tableau IV.2, ces deux phases ont été identifiées à un solide de formulation générale : $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$. La dernière phase (④), amorphe et nettement enrichie en silicium, a été identifiée à la silice hydratée.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.2. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 90°C dans HNO₃ 1 M.

| | <i>Phase ①</i> | <i>Phase ②</i> | <i>Phase ③</i> | <i>Phase ④</i> |
|----------------------------------|--------------------------|--|--|---|
| <i>% mass. (O)</i> | 19,2 ± 0,8 | 27,1 ± 0,3 | 27,4 ± 1,4 | 58,0 ± 6,0 |
| <i>% mass. (F)</i> | 4,3 ± 0,3 | 1,0 ± 0,1 | 1,2 ± 0,9 | 0,6 ± 0,1 |
| <i>% mass. (Si)</i> | 0,0 ± 0,1 | 0,1 ± 0,1 | 0,6 ± 1,1 | 40,7 ± 4,0 |
| <i>% mass. (P)</i> | 8,9 ± 0,2 | 13,2 ± 0,1 | 13,1 ± 0,1 | 0,1 ± 0,1 |
| <i>% mass. (Ca)</i> | 0,5 ± 0,3 | 5,9 ± 0,3 | 4,5 ± 0,2 | 0,3 ± 0,1 |
| <i>% mass. (Nd)</i> | 2,1 ± 1,1 | 19,4 ± 0,6 | 30,8 ± 1,4 | 0,1 ± 0,1 |
| <i>% mass. (Th)</i> | 64,7 ± 3,5 | 32,8 ± 0,9 | 21,8 ± 2,0 | 0,2 ± 0,1 |
| <i>Rapports molaires</i> | | | | |
| <i>Cat. / P</i> | 1,07 ± 0,32 | 1,00 ± 0,03 | 0,99 ± 0,05 | --- (*) |
| <i>Nd / (Ca + Th)</i> | 0,05 ± 0,02 | 0,46 ± 0,02 | 1,04 ± 0,06 | --- (*) |
| <i>Th / (P + F)</i> | 0,54 ± 0,03 | 0,30 ± 0,02 | 0,19 ± 0,16 | --- (*) |
| <i>Identification(**)</i> | ThFPO₄ | Nd_{0,31}Ca_{0,34}Th_{0,33}PO₄ | Nd_{0,48}Ca_{0,21}Th_{0,25}PO₄ | SiO₂ , n H₂O |

(*) La phase ne contenant que de très faibles quantités en calcium, néodyme, thorium et phosphore, les rapports molaires peu fiables, n'ont pas été reportés.

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

Lors de la dissolution des britholites – Th en milieu nitrique, trois phases néoformées ont donc été identifiées parmi lesquelles la silice hydratée SiO₂ , n H₂O, le fluorophosphate de thorium et un phosphate de calcium, de néodyme et de thorium à composition variable et de formule générale Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO₄. En revanche, une seule phase a été identifiée en milieu chlorhydrique. Les résultats, consignés dans le Tableau IV.3 montrent que cette phase peut être identifiée à Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO₄,F).

La caractérisation d'échantillons de britholites – Th altérés dans HCl 10⁻³ M ou HCl 10⁻⁴ M n'a révélé aucune phase secondaire, l'ensemble des pourcentages élémentaires étant caractéristiques du matériau initial. Cette observation apparaît en très bon accord avec une moindre progression de la réaction de dissolution (donc de moindre indice de saturation), en milieux moins acides.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.3. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 70°C dans HCl 10⁻¹ M, HCl 10⁻² M et HCl 10⁻³ M pendant 2 mois.

| | <i>HCl 10⁻¹ M</i> | <i>HCl 10⁻³ M</i> | <i>HCl 10⁻⁴ M</i> |
|---------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| % mass. (O) | 27,0 ± 0,6 | 34,9 ± 0,2 | 34,7 ± 0,1 |
| % mass. (F) | 1,1 ± 0,1 | 1,8 ± 0,1 | 2,0 ± 0,1 |
| % mass. (Si) | 0,2 ± 0,2 | 3,6 ± 0,2 | 3,7 ± 0,1 |
| % mass. (P) | 12,7 ± 0,4 | 12,3 ± 0,3 | 10,8 ± 0,1 |
| % mass. (Ca) | 6,5 ± 0,4 | 31,5 ± 0,3 | 31,1 ± 0,3 |
| % mass. (Nd) | 20,4 ± 1,8 | 6,3 ± 0,3 | 6,2 ± 0,1 |
| % mass. (Th) | 31,9 ± 2,0 | 9,6 ± 0,6 | 10,0 ± 0,5 |
| Rapports molaires | | | |
| <i>Cat. / (P + F)</i> | 0,95 ± 0,07 | 1,74 ± 0,07 | 1,85 ± 0,05 |
| <i>Cat. / P</i> | 1,09 ± 0,06 | 2,19 ± 0,07 | 2,21 ± 0,05 |
| Identification (*) | Nd_{0,32}Ca_{0,38}Th_{0,32}PO₄ | Britholite – Th | Britholite – Th |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

L'étude réalisée en milieu sulfurique (pH = 1 et T = 90°C) a démontré l'existence d'une phase secondaire de composition chimique distincte de celle de la britholite initiale (Tableau IV.4). Cependant, cette phase présente une très faible taille (quelques centaines de nanomètres) et résulte très probablement d'un mélange de plusieurs phases. Elle présente un appauvrissement en calcium par rapport à la britholite initiale mais demeure identifiable à Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO₄. Les expériences menées dans des milieux moins acides et / ou à température plus faible ont révélé l'absence de phases secondaires, comme cela a été observé en milieu nitrique, en raison d'une moindre progression de la réaction de dissolution associée à un plus faible indice de saturation.

Comme cela a été révélé précédemment lors des analyses par X-EDS, la présence d'anions présentant de fortes constantes de complexation par rapport aux cations (ce qui est le cas des ions sulfate) influence la dissolution tant d'un point de vue cinétique qu'à travers la nature des phases secondaires formées. En effet, la présence de soufre au sein de la phase néoformée (ou du mélange de phases obtenu) met en évidence la compétition entre les ions sulfate et phosphate lors des phénomènes de dissolution / reprécipitation et souligne par conséquent l'influence du lixiviat [4,5].

Tableau IV.4. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th à 70°C dans $H_2SO_4 10^{-1} M$ et $H_2SO_4 10^{-4} M$ pendant 2 mois.

| Milieu lixiviant | $H_2SO_4 10^{-1} M$ | $H_2SO_4 10^{-4} M$ |
|--------------------------|---------------------|---------------------|
| % mass. (O) | 27,3 ± 2,7 | 34,6 ± 0,1 |
| % mass. (F) | 0,8 ± 0,1 | 2,0 ± 0,1 |
| % mass. (Si) | --- | 3,7 ± 0,1 |
| % mass. (P) | 9,2 ± 0,9 | 12,0 ± 0,1 |
| % mass. (Ca) | 12,2 ± 1,2 | 31,1 ± 0,2 |
| % mass. (Nd) | 24,5 ± 2,5 | 6,2 ± 0,2 |
| % mass. (Th) | 22,7 ± 2,3 | 10,3 ± 0,2 |
| % mass. (S) | 3,2 ± 0,4 | --- |
| Rapports molaires | | |
| Cat. / (P + S + F) | 1,31 ± 0,13 | 1,75 ± 0,18 |

Les microanalyses par sonde électronique ont permis d'accéder aux compositions élémentaires des phases néoformées précipitant lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th en milieux nitrique et chlorhydrique. Une phase correspondant à de la silice hydratée ainsi qu'une autre phase, jusqu'à lors inédite, de formule générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4,F)$ ont été identifiées. Comme cela a déjà été souligné lors de l'étude cinétique, les études menées en milieu sulfurique ont mis en évidence l'influence d'anions fortement complexants sur la dissolution à travers notamment la précipitation de phases enrichie en soufre.

Afin de poursuivre la caractérisation de telles phases, des analyses par DRX et par spectroscopie μ -Raman ont été effectuées. L'essentiel des résultats est présenté dans les paragraphes suivants.

IV.1.1.3. Caractérisation de phases néoformées par spectroscopie μ -Raman

La caractérisation des échantillons lixiviés par MEB ou par MASE a démontré la formation de phases secondaires pour la plupart des milieux lixivants retenus dans le cadre de cette étude. De manière à poursuivre la caractérisation de telles phases, des analyses par μ -Raman ont été entreprises. A titre de comparaison, plusieurs phases cristallines utilisées comme références dont la britholite – Th non altérée, la rhabdophane $NdPO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ et la monazite $NdPO_4$, ont également été étudiées (Figure IV.5, Tableau IV.5) [6-9].

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.5. Attribution des bandes de vibration (en cm^{-1}) observées sur les spectres μ -Raman de la britholite – Th ($T = 1390^\circ\text{C}$; 12 heures) de la monazite NdPO_4 et de la rhabdophane $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (obtenues par précipitation respectivement à 180°C et 150°C après 15 jours).

| $\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$ | NdPO_4 | $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | Attribution |
|--|-----------------|---|---|
| | 234 | 233 | $\nu (\text{M} - \text{O})$ |
| 430 | 388 | 378 | $\delta_s (\text{P} - \text{O})$ |
| 448 | 416 | 419 | $\delta_s (\text{Si} - \text{O})$ |
| | 469 | 470 | |
| | --- | 509 | |
| 563 | 537 | 543 | $\delta_{\text{as}} (\text{P} - \text{O})$ |
| 585 | 571 | --- | $\delta_{\text{as}} (\text{Si} - \text{O})$ |
| 606 | 589 | 582 | |
| | 622 | 629 | |
| 858 | --- | --- | $\nu_s (\text{Si} - \text{O})$ |
| 897 | --- | --- | $\nu_{\text{as}} (\text{Si} - \text{O}) ?$ |
| 962 | 973 | 982 | $\nu_s (\text{P} - \text{O})$ |
| --- | 1029 | 1025 | |
| 1052 | 1059 | 1057 | $\nu_{\text{as}} (\text{P} - \text{O})$ |
| --- | 1074 | 1092 | |

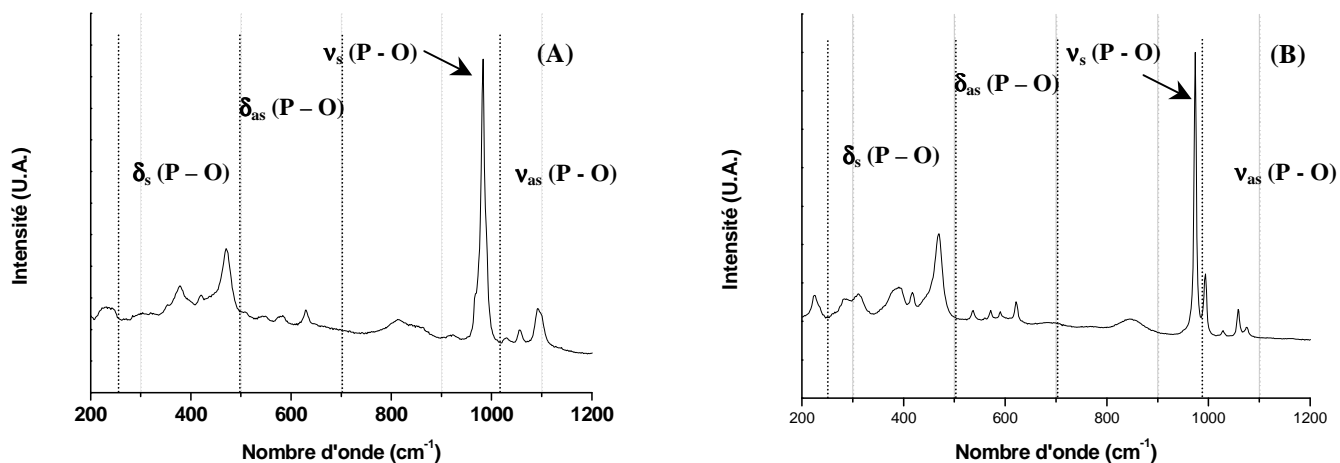


Figure IV.5. Spectres μ -Raman enregistrés sur le phosphate de néodyme préparé par voie humide à 150°C (rhabdophane (A)) et à 180°C (monazite (B)).

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Les bandes de vibrations relevées sur le spectre μ -Raman d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 1 M (Figure IV.6) sont consignées dans le Tableau IV.6. Leur comparaison avec celles observées dans le cas d'un échantillon de britholite – Th non altéré révèle des différences significatives. En effet, la plupart des vibrations caractéristiques de la britholite – Th ont disparu tandis que les vibrations observées correspondent à celles relevées dans le cas des deux phosphates de néodyme utilisées en tant que références, suggérant la précipitation significative de ces phases à la surface des échantillons. Néanmoins, les fortes similitudes existant entre les spectres de NdPO_4 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et NdPO_4 ne permettent pas de lever, à ce stade de l'étude, toute ambiguïté sur la nature de la phase précipitée à la surface de l'échantillon lixivié. Toutefois, la localisation de la bande de plus forte intensité, associée à $\nu_s(\text{P} - \text{O})$ vers 987 cm^{-1} semble en faveur de la formation de la rhabdophane ($\nu_s(\text{P} - \text{O})$ localisée vers 982 cm^{-1}) plutôt que de celle de la monazite bande (localisée vers 973 cm^{-1}).

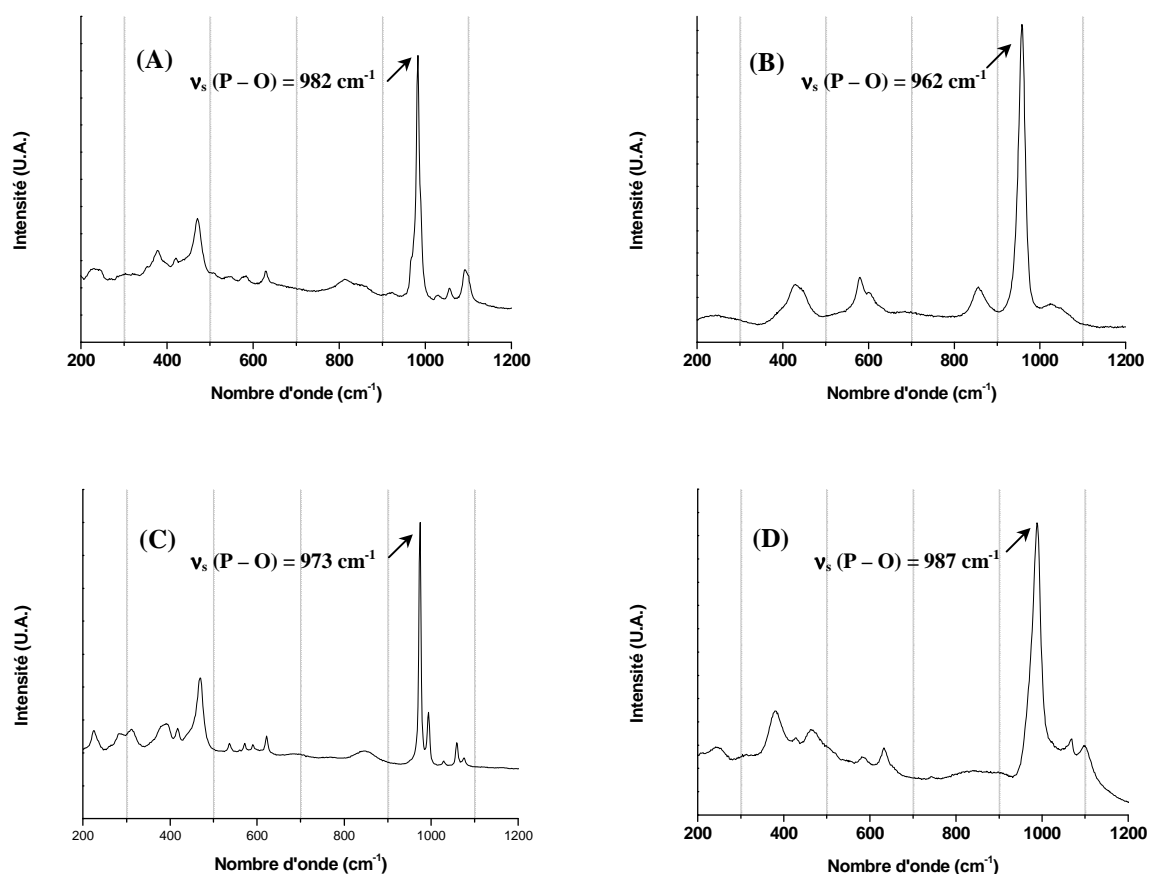


Figure IV.6. Comparaison des spectres μ -Raman enregistrés sur des échantillons de NdPO_4 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (A) et NdPO_4 (C), de britholites – Th non lixivié (B) et lixivié à 90°C dans HNO_3 1 M (D).

Tableau IV.6. Attribution des bandes de vibration relevées sur le spectre μ -Raman d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 1 M.

| Attribution | Nombre d'onde (cm^{-1}) | M | R | B |
|------------------------|------------------------------------|---|---|---|
| ν (M – O) | 245 | X | X | |
| | 311 | X | X | |
| δ_s (P – O) | 382 | | X | |
| δ_s (Si – O) | 427 | | | X |
| | 463 | X | X | |
| δ_{as} (P – O) | 584 | X | X | X |
| δ_{as} (Si – O) | 632 | | X | |
| ν_s (P – O) | 987 | | X | |
| ν_{as} (P – O) | 1067 | X | X | |
| | 1099 | | X | |

M : Monazite - R : Rhabdophane - B : Britholite

Contrairement à ce qui a été observé en milieu très agressif, plusieurs zones distinctes ont pu être mises en évidence dans le cas d'échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M en conditions de faible et de fort renouvellements en raison d'une précipitation de phases secondaires moins importante à la surface des échantillons (associée à une moindre vitesse de dissolution) comme en témoignent les micrographies IV.4A – IV.4F. Les spectres μ -Raman, enregistrés pour chacun des deux domaines, sont présentés sur la Figure IV.7. Dans les deux cas, l'un des deux spectres est similaire à celui de la britholite initiale. Néanmoins, comme cela a été mentionné dans le cas de l'échantillon lixivié à 90°C dans HNO_3 1 M, il n'a pas été possible d'opter avec certitude pour l'une ou l'autre des deux formes cristallines : rhabdophane et monazite (Tableau IV.7). La comparaison des bandes de vibration relatives aux échantillons lixiviés, à la monazite et la rhabdophane NdPO_4 met en évidence de fortes similitudes entre les spectres de monazite et de la rhabdophane. Dans de telles conditions, il n'a pas été possible d'identifier la structure de la phase néoformée même si la position des bandes de vibration semble indiquer une plus probable formation de la structure rhabdophane.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

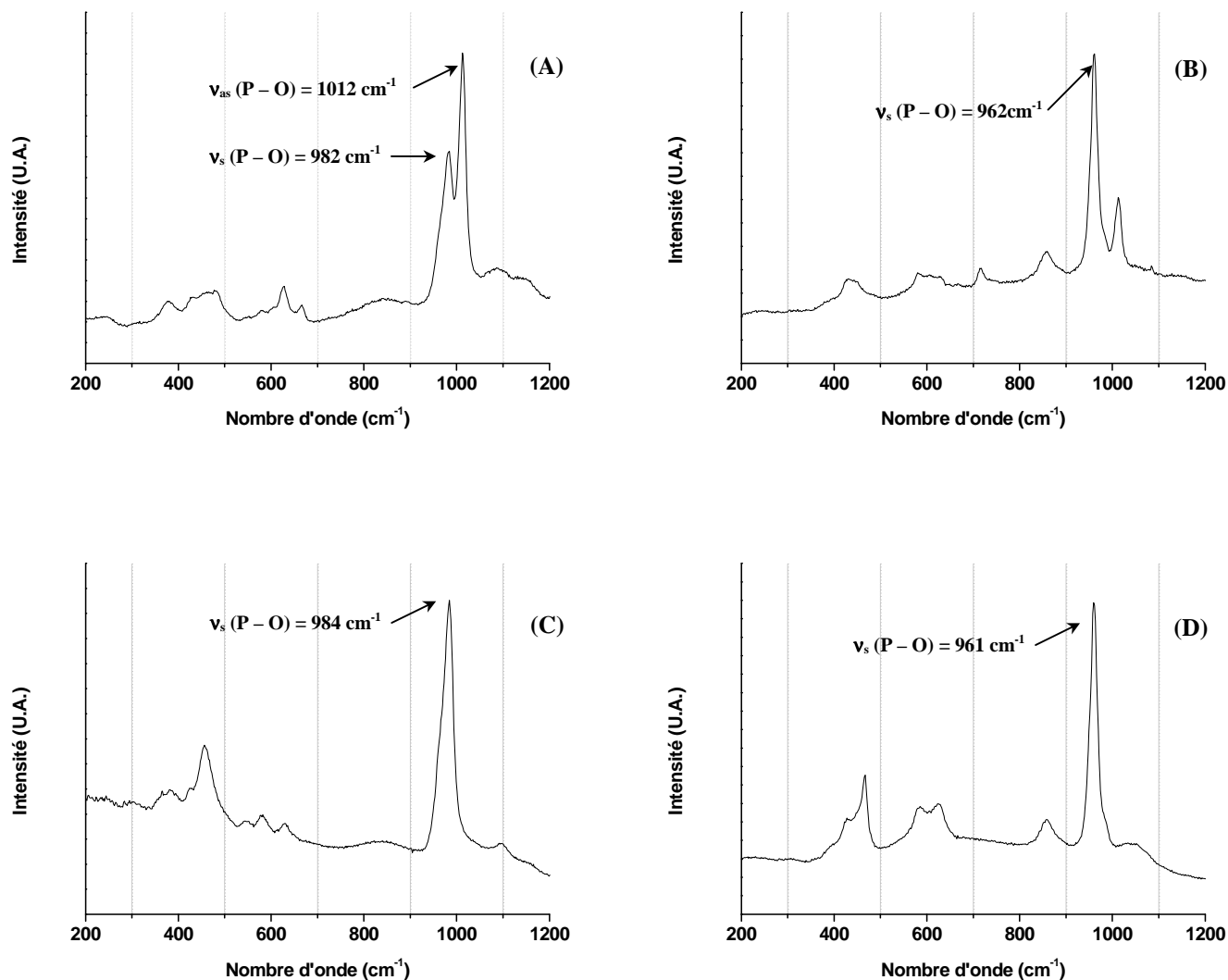


Figure IV.7. Spectres μ -Raman enregistrés sur des échantillons de britholite – Th lixiviés à 90°C dans HNO₃ 10⁻¹ M en conditions statiques (A : phase néoformée et B : britholite initiale) ou dynamiques (C : phase néoformée et D : britholite initiale).

Tableau IV.7. Attribution des bandes de vibration relevées sur les spectres μ -Raman des échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M dans des conditions statique et dynamique.

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|---|---|---|---------------------|---|---|---|
| Conditions statiques | | | | | | | | |
| Attribution | Echantillon non lixivié | | | | Echantillon lixivié | | | |
| | | M | R | B | | M | R | B |
| $\delta_s (\text{P} - \text{O})$ | 434 | | | X | 428 | | | X |
| $\delta_s (\text{Si} - \text{O})$ | --- | | | | 458 | | | X |
| | --- | | | | 478 | X | X | |
| | --- | | | | 546 | | X | |
| $\delta_{as} (\text{P} - \text{O})$ | 582 | | | X | 580 | | X | X |
| $\delta_{as} (\text{Si} - \text{O})$ | 604 | | | X | | | | |
| | 629 | X | X | | 627 | X | X | |
| $\nu_{as} (\text{Si} - \text{O}) ?$ | 858 | | | X | 837 | | | X |
| $\nu_s (\text{P} - \text{O})$ | 962 | | | X | 982 | | X | |
| $\nu_{as} (\text{P} - \text{O})$ | --- | | | | 1012 | | X | |
| Conditions dynamiques | | | | | | | | |
| | Echantillon non lixivié | | | | Echantillon lixivié | | | |
| | | M | R | B | | M | R | B |
| $\delta_s (\text{P} - \text{O})$ | 429 | | | X | 425 | | | X |
| $\delta_s (\text{Si} - \text{O})$ | --- | | | | 545 | | X | |
| $\delta_{as} (\text{P} - \text{O})$ | 582 | | | X | 580 | | X | X |
| $\delta_{as} (\text{Si} - \text{O})$ | 625 | | | X | 630 | X | X | |
| $\nu_s (\text{P} - \text{O})$ | 961 | | | X | 984 | | X | |
| $\nu_{as} (\text{P} - \text{O})$ | 1052 | | | X | 1092 | | X | |

M : Monazite ; R : Rhabdophane ; B : Britholite

La caractérisation d'échantillons lixiviés en milieu sulfurique (H_2SO_4 10^{-1} M ; $T = 70^\circ\text{C}$) a conduit à des résultats analogues. En effet, à l'instar des résultats obtenus lors des tests de lixiviation en milieu nitrique, deux domaines ont été mis en évidence. Le premier correspond au spectre de la britholite résiduelle tandis que le second présente des similitudes avec les données enregistrées pour NdPO_4 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et NdPO_4 (Figure IV.8). Contrairement à ce qui a été observé lors des analyses par X-EDS, la présence de CaSO_4 n'a pas pu être démontrée à travers la caractérisation par spectroscopie μ -Raman en raison, probablement, de sa trop faible quantité à la surface du solide.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

D'après l'ensemble des résultats issus de l'étude par spectroscopie μ -Raman, il est important de souligner que, quels que soient le milieu de lixiviation (nitrique ou sulfurique), le mode de dissolution (statique ou dynamique) et la température, le spectre enregistré sur la phase majoritaire formée à la surface des échantillons lixiviés présente de fortes similitudes avec ceux enregistrés pour NdPO_4 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane) et NdPO_4 (monazite). Sur la base de ces résultats et de ceux issus des caractérisations par MEB, X-EDS et MASE, cette phase présente la formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}$. Cette observation souligne que, alors que le milieu influence fortement la vitesse de dissolution normalisée des matériaux étudiés, elle ne présente que peu d'influence sur la nature de la phase principale précipitée lorsque les conditions de saturation sont atteintes au sein du lixiviat.

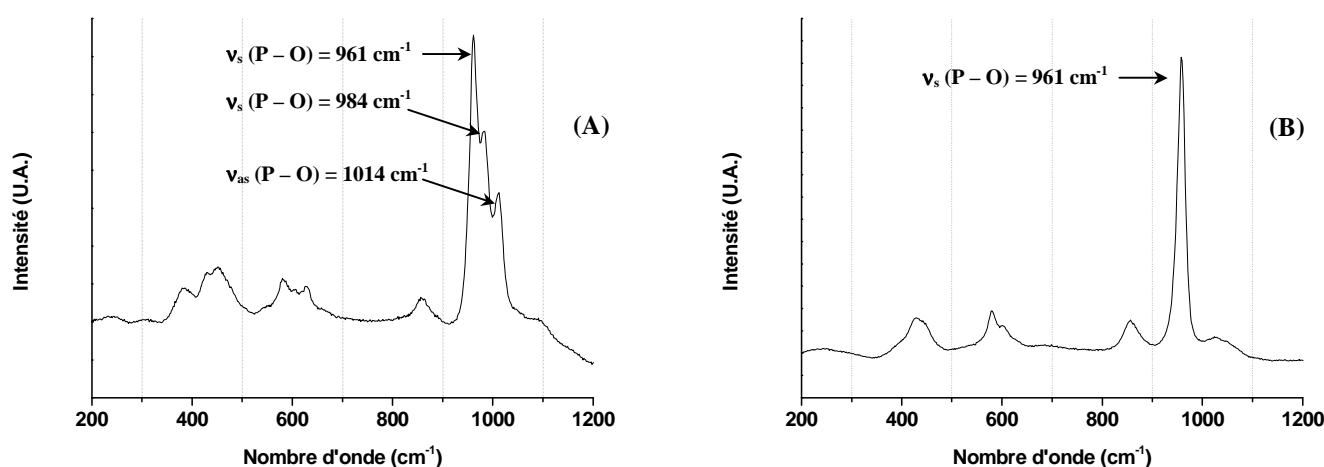


Figure IV.8. Spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de britholites – Th lixiviés à 70°C dans H_2SO_4 10^{-1} M en conditions de faible renouvellement : phase néoformée (A) et phase britholite résiduelle (B).

IV.1.1.4. Caractérisation des phases néoformées par DRX

La caractérisation des échantillons de britholites – Th lixiviés par μ -Raman a confirmé la présence de phases secondaires à la surface des échantillons présentant de fortes similitudes avec les spectres relevés pour la rhabdophane NdPO_4 , $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et la monazite NdPO_4 . Toutefois, il n'a pas été possible, à ce stade, d'opter avec certitude pour l'une ou l'autre des deux phases cristallines. Cela nous a naturellement conduit à procéder à une caractérisation complémentaire des échantillons par DRX en mode rasant.

Les diagrammes DRX enregistrés pour des échantillons de britholites – Th lixiviés à 90°C dans HNO_3 1 M et HNO_3 10^{-1} M sont présentés sur la Figure IV.9. Comme cela était escompté sur la base des expériences de μ -Raman, l'échantillon lixivié à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M présente les raies DRX de la britholite résiduelle et celles d'une seconde phase

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

cristallisant avec la structure de la rhabdophane [2]. Cette observation apparaît en bon accord avec les résultats obtenus par Chairat *et al.* lors de la dissolution d'échantillons de britholite dopés avec du néodyme pour lesquels la précipitation de $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ a été observée [10]. Toutefois, les raies DRX demeurant larges, l'affinement des paramètres de maille n'a pas été entrepris à partir des données acquises sur cet échantillon. En revanche, le diagramme DRX de l'échantillon lixivié dans HNO_3 1 M présentant uniquement les raies DRX de la phase rhabdophane, l'affinement des paramètres de maille a été mené sur cet échantillon. Ceux-ci s'établissent à $a = 6,97(3) \text{ \AA}$ et $c = 6,38(5) \text{ \AA}$ ce qui conduit à un volume de maille voisin de $268,8(4) \text{ \AA}^3$. De manière à confirmer l'incorporation de calcium et de thorium au sein d'une telle phase, les valeurs obtenues ont été reportées sur une courbe représentant la variation linéaire du volume de maille avec le rayon ionique moyen des cations (Figure IV.10). D'après cette figure, il apparaît que cette donnée expérimentale s'aligne parfaitement avec celles reportées dans la littérature pour de nombreux phosphates d'ions terre rare cristallisant dans la structure de la rhabdophane. Dans ces conditions, il semble donc que la phase précipitée à la surface du solide corresponde bien à un solide de formulation $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}(\text{PO}_4, \text{F}) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ de structure rhabdophane (système hexagonal).

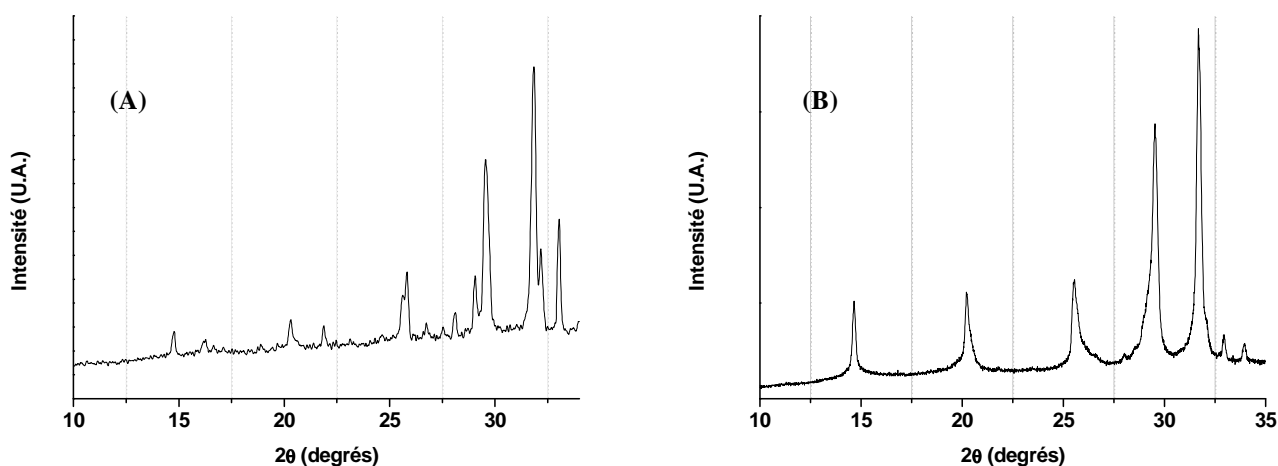


Figure IV.9. Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur des échantillons de britholites – Th lixiviés en conditions “statiques” à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (A) et dans HNO_3 1 M (B).

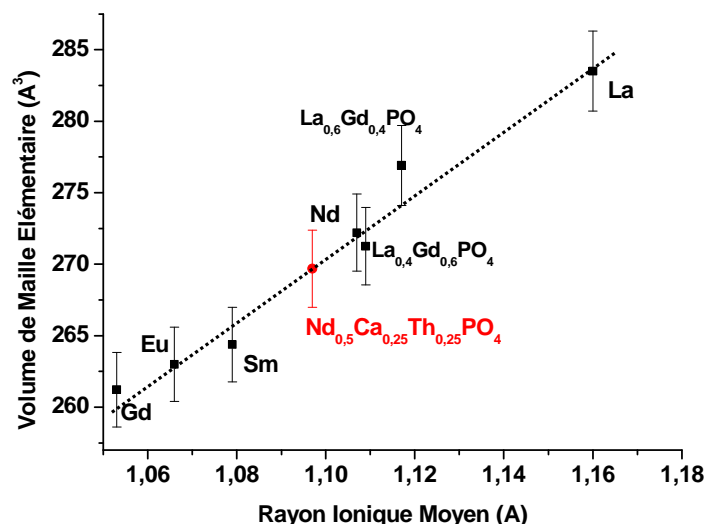


Figure IV.10. Variation du volume de maille de divers phosphates d'ions terre rare de structure rhabdophane et de $Nd_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$ (phase néoformée $Nd_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$ (●) ; données reportées dans la littérature pour les phosphates d'ions terre rare (■)) [2].

IV.1.1.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses réalisées par XPS ont été effectuées sur les échantillons de britholites – Th. L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses est consigné dans le Tableau IV.8. Différents échantillons de référence (incluant $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$, le PHPTH et les échantillons non lixiviés) ont été utilisés lors de cette étude.

La comparaison des britholites - Th non altérées et lixiviées laisse apparaître des différences entre les spectres relatifs aux orbitales $Ca2p_{3/2}$ et $Th4f_{7/2}$ (Figure IV.11). En effet, pour l'échantillon non lixivié, la forte intensité des pics du calcium "écrase" ceux relatifs au thorium alors que l'inverse est observé pour l'échantillon lixivié. Cela est probablement lié au départ du calcium en début de dissolution, menant à une phase résiduelle appauvrie en calcium.

Les positions des pics relevées pour les deux échantillons sont relativement proches. Cependant une contribution supplémentaire est observée à 337,7 eV dans la zone correspondant aux orbitales $Th4f_{7/2}$ sur le spectre de l'échantillon non lixivié pouvant. Elle peut être attribuée aux orbitales $Ca2p_{3/2}$ en environnement silicate [11].

Une contribution supplémentaire est aussi observée dans le domaine correspondant à l'orbitale $O1s$ à 529,8 eV sur le spectre XPS de l'échantillon lixivié (Figure IV.12) [12]. Elle témoigne de la présence de silice hydratée en surface, ce qui concorde avec les observations formulées à l'issue des études de MASE.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

L'échantillon lixivié a aussi été comparé à $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et au PHPTH (Phosphate Hydrogène-Phosphate de Thorium Hydraté). Une différence comprise entre 0,5 et 0,9 eV est observée entre les pics correspondant aux orbitales $\text{Th}4f_{7/2}$ de l'échantillon lixivié et de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Cette différence est aussi observée pour les orbitales P2p du phosphore. Les positions des pics ($\text{O}1s$ et $\text{Th}4f_{7/2}$) obtenues pour ces deux échantillons étant trop différentes, il semble impossible de conclure quant à la présence d'une phase de formule générale $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ précipitée à la surface de l'échantillon lixivié. Pour lever cette ambiguïté, les spectres correspondant aux orbitales $\text{Nd}3d_{5/2}$ et $\text{Nd}3d_{3/2}$ ont été enregistrés. L'allure générale des spectres enregistrés pour l'échantillon lixivié et pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ est différente (Figure IV.13). Deux contributions sont présentes pour l'échantillon lixivié laissant supposer l'existence de deux environnements pour le néodyme tandis qu'une seule est observée pour l'échantillon de référence. Les deux pics de plus hautes énergies relatifs aux orbitales $\text{Nd}3d_{5/2}$ et $\text{Nd}3d_{3/2}$ ont la même énergie que celle de l'échantillon de référence. Deux phases pourraient donc être présentes à la surface de la britholite lixiviée, l'une étant la britholite initiale (pics localisés aux plus basses énergies) et l'autre correspondant à la phase de formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

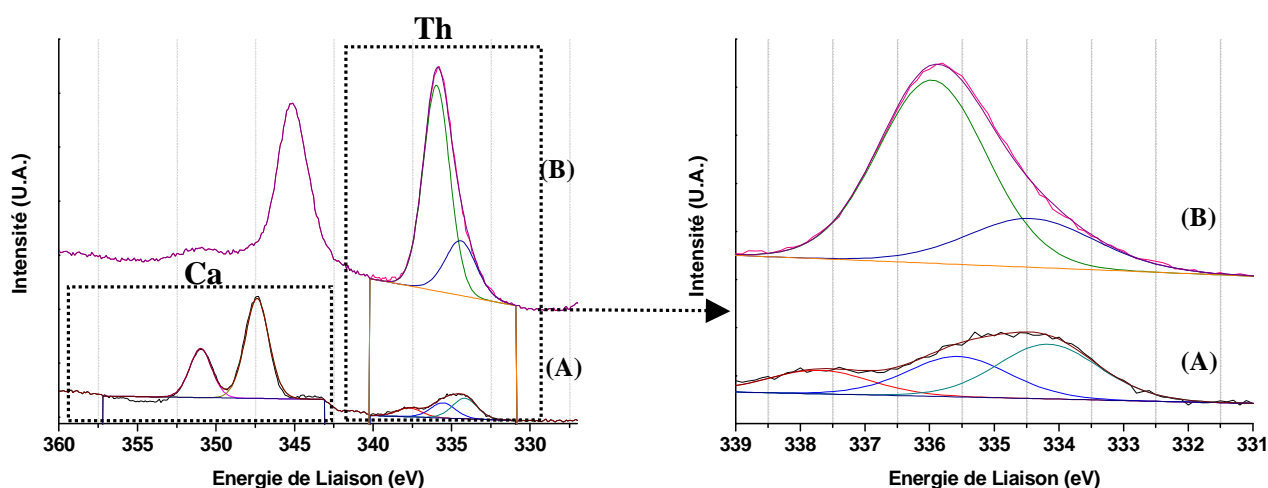


Figure IV.11. Spectres XPS des orbitales $\text{Th}4f_{7/2}$, $\text{Th}4f_{5/2}$, $\text{Ca}2p_{3/2}$ et $\text{Ca}2p_{1/2}$ enregistrés sur des échantillons de britholites – Th non altéré (A) et altéré à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (B).

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

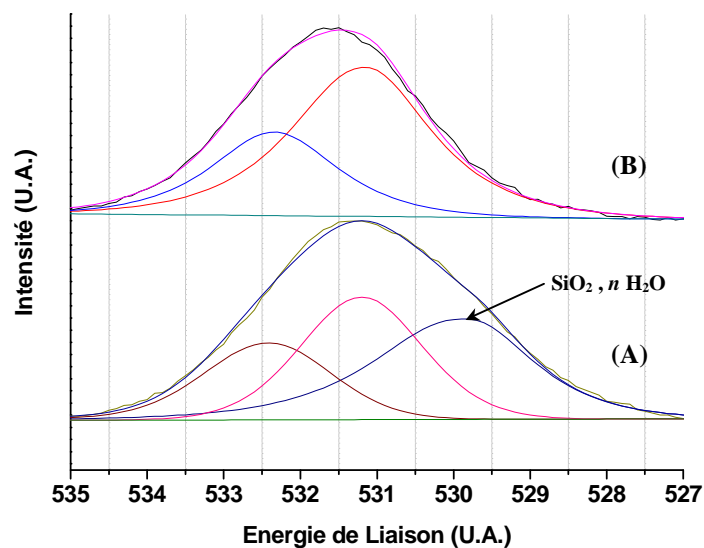


Figure IV.12. Spectres XPS des orbitales O1s enregistrés sur des échantillons de britholites – Th altérés à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et non altérés (B).

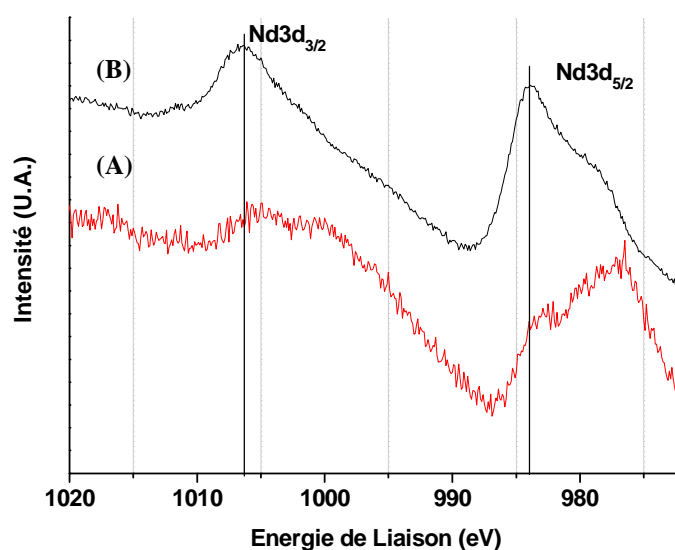


Figure IV.13. Spectres XPS des orbitales $\text{Nd}3d_{3/2}$ et $\text{Nd}3d_{5/2}$ enregistrés pour des échantillons de britholites – Th altérés à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et pour $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Th}_{0.1}\text{PO}_4$ (B).

La comparaison des échantillons de britholites – Th lixiviés avec le PHPTH n’a montré aucune différence notable. Les énergies de liaison des orbitales $\text{Th}4f_{7/2}$ de l’échantillon lixivié étant proches de celles du PHPTH, il est possible de conclure que le PHPTH est présent en tant que phase secondaire à la surface des échantillons. Cependant, les analyses par MEB, MASE, DRX et μ -Raman n’ont révélées aucune trace de PHPTH et ont montré que $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ précipite à la surface des échantillons lors de la

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

dissolution. De plus, les valeurs obtenues pour les pics associés aux orbitales Th4f_{7/2} du thorium étant très proches pour les britholites saines et lixiviées, la présence du PHPTH ne peut être confirmée à l'issue de ces observations.

Tableau IV.8. Energies de liaison des orbitales P2p, O1s et Th4f_{7/2} d'échantillons de britholites – Th saine et lixiviée dans HNO₃ 10⁻¹ M à 90°C (énergies de liaisons fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV).

| | Energies de liaisons (eV) | | | |
|--|---------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| | P2p | O1s | Th4f _{7/2} | U4f _{7/2} |
| Britholite-Th saine | 133,5 | 531,2 532,3 | 334,2 | --- |
| | | | 335,6 | |
| | | | 337,7* | |
| | | | | |
| Britholite-Th lixiviée | 133,5 | 529,8 531,2 532,4 | 334,4 | --- |
| | | | 336 | |
| | | | | |
| | | | | |
| PHPTH | 133,7 | 531,5 532,6 | 334,0 | --- |
| | | | 335,0 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄ , ½ H₂O | 134,3 | 531,7 532,5 | 334,9 | --- |
| | | | 336,5 | |
| | | | 337,6 | |
| | | | | |

* Contribution attribuable aux orbitales Ca2p_{3/2} du calcium en milieu silicate

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

L'étude thermodynamique relative à la dissolution d'échantillons de britholites – Th a révélé la précipitation de phases secondaires quelles que soient les conditions des tests de lixiviation entrepris. Les diverses méthodes de caractérisation (MEB, MASE, spectroscopie μ -Raman et DRX) ont toutes mené à l'identification puis à la caractérisation d'une phase inédite de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ cristallisant dans la structure de la rhabdophane. Cette étude a aussi souligné l'importance du milieu de lixiviation sur la dissolution, comme cela a déjà été évoqué lors de l'étude cinétique. En effet, bien que la phase néoformée principale demeure identique pour tous les milieux, d'autres phases néoformées ont été mises en évidence selon le milieu considéré, la température et la durée de lixiviation. Les analyses réalisées sur les échantillons lixiviés en milieu nitrique ont permis d'observer la précipitation de silice hydratée, SiO_2 , $n H_2O$ et de fluorophosphate de thorium $ThFPO_4$, les analyses X-EDS réalisées en milieu sulfurique ont par ailleurs suggéré la formation du sulfate de calcium. Malheureusement, cette phase étant probablement en trop faible quantité, il n'a pas été possible d'en confirmer la présence à partir des autres techniques d'analyses physico – chimiques mises en œuvre. Les différentes phases néoformées identifiées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th sont reportées dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9. Phases observées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – Th dans HNO_3 , HCl ou H_2SO_4 .

| Milieu | Phases néoformées mises en évidence |
|-----------------------|---|
| $HNO_3\ 10^{-1}\ M$ | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| $HNO_3\ 1\ M$ | $ThFPO_4$ |
| | SiO_2 , $n H_2O$ |
| $HCl\ 10^{-1}\ M$ | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| $H_2SO_4\ 10^{-1}\ M$ | $CaSO_4$, $2 H_2O$ |

IV.1.2. Dissolution d'échantillons densifiés de britholites – (Th,U)

Sur la base des expériences menées sur des échantillons de britholites – Th, des études similaires ont été entreprises sur des échantillons de britholites – (Th,U). L'essentiel des résultats obtenus par DRX, spectroscopies μ -Raman et XPS, MEB et MASE est présenté dans le chapitre suivant.

IV.1.2.1. Caractérisation des échantillons lixiviés par MEB

La caractérisation d'échantillons de britholites – (Th,U) dans divers milieux acides (nitrique, chlorhydrique et sulfurique) et à plusieurs températures par MEB a permis d'étudier la morphologie des phases néoformées précipitées à la surface des échantillons.

Les clichés relatifs à la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C et à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M sont présentés sur la Figure IV.14. Quelle que soit la température considérée, une phase néoformée est observée à la surface de tous les échantillons altérés. Dans les deux cas, celle-ci présente une morphologie ovoïdale qui diffère sensiblement de celle révélée lors de la dissolution des échantillons de britholites – Th. Après deux semaines de lixiviation à 70°C, cette phase est distribuée de façon éparse à la surface de l'échantillon sous forme d'amas de petites taille, dont les dimensions n'excèdent pas 1 μm . En revanche, celles menées à 90°C pendant deux semaines révèlent une phase recouvrant la totalité de la surface de l'échantillon. Bien que la morphologie demeure identique, la taille des grains atteint 10 μm de longueur et 2 à 3 μm de largeur. Cette phase formée à la surface de l'échantillon l'est également au sein des pores ouverts, même si elle n'y atteint pas la même taille de grains. Les analyses X-EDS entreprises sur cette phase ont laissé apparaître un appauvrissement en silicium et en fluor par rapport au cœur de l'échantillon ce qui apparaît en excellent accord avec les résultats reportés dans le cas des britholites – Th.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

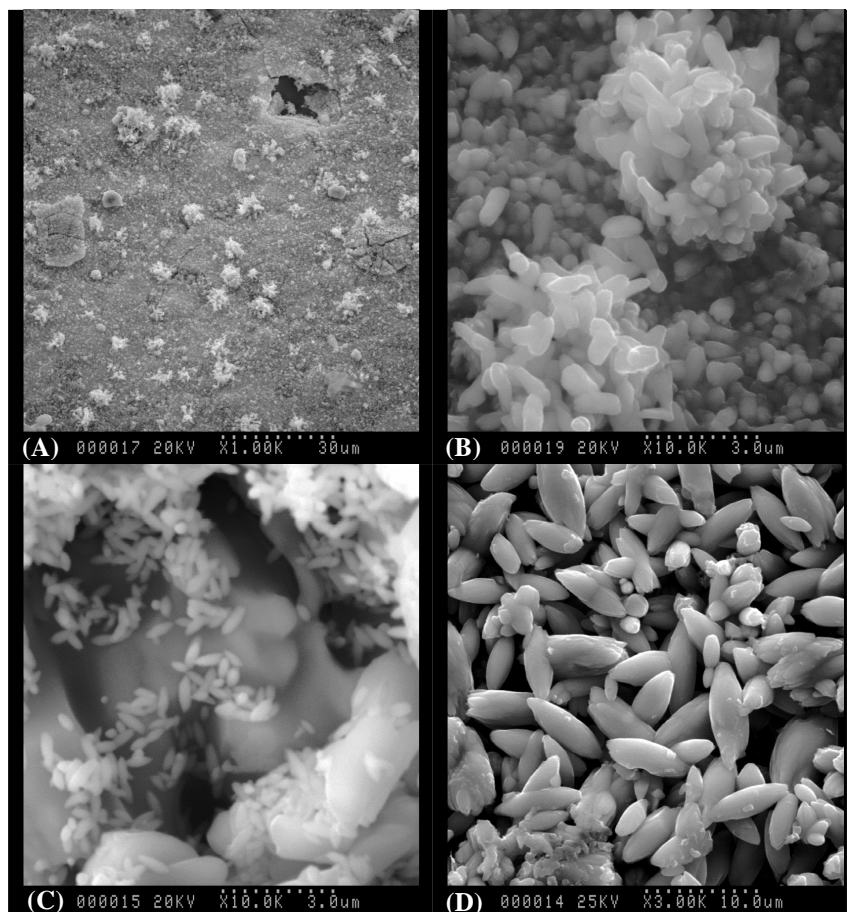


Figure IV.14. Observations par MEB d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) lixiviés à 70°C dans HNO_3 10^{-1}M (A et B) et à 90°C (C : cœur et D : surface) dans HNO_3 10^{-1}M .

Les études menées sur des échantillons de britholites – (Th,U) altérés à 70°C et à 90°C en milieu chlorhydrique ont conduit aux mêmes conclusions (Figures IV.15A et IV.15B). En effet, quelle que soit la température, la phase présente toujours la même forme ovoïdale : les dimensions des grains atteignent une dizaine de micromètres de longueur et environ 2 μm de largeur. La croissance de cette phase semble intervenir par accréition des petits grains au profit de plus gros. Comme dans le cas précédent, les analyses cartographiques par X-EDS ont mis en évidence un appauvrissement en silicium et en fluor par rapport aux éléments constitutifs du matériau initial.

L'étude entreprise à 70°C en milieu sulfurique a permis de suggérer l'existence de trois phases distinctes (Figures IV.15C, IV.15D et IV.15E). La première, très probablement amorphe (Figure IV.15C) révèle une structure en forme de toile d'araignée. La très faible épaisseur de cette phase, formée très probablement à proximité (constituant des domaines de faiblesse du matériau) n'a pas permis de procéder à une caractérisation précise par cartographie X-EDS. La seconde phase (Figure IV.15D) présente une morphologie en forme de plaquettes de 30 à 100 μm de longueur. Elle est enrichie en calcium et en soufre et sa morphologie rappelle aisément celle du sulfate de calcium $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [3].

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

La troisième et dernière phase (Figure IV.15E) paraît déposée sous forme d'amas à la surface des échantillons de britholites – (Th,U) altérés. Les analyses par cartographie X-EDS semblent indiquer un appauvrissement en silicium et en fluor comme pour les autres milieux étudiés (chlorhydrique et nitrique).

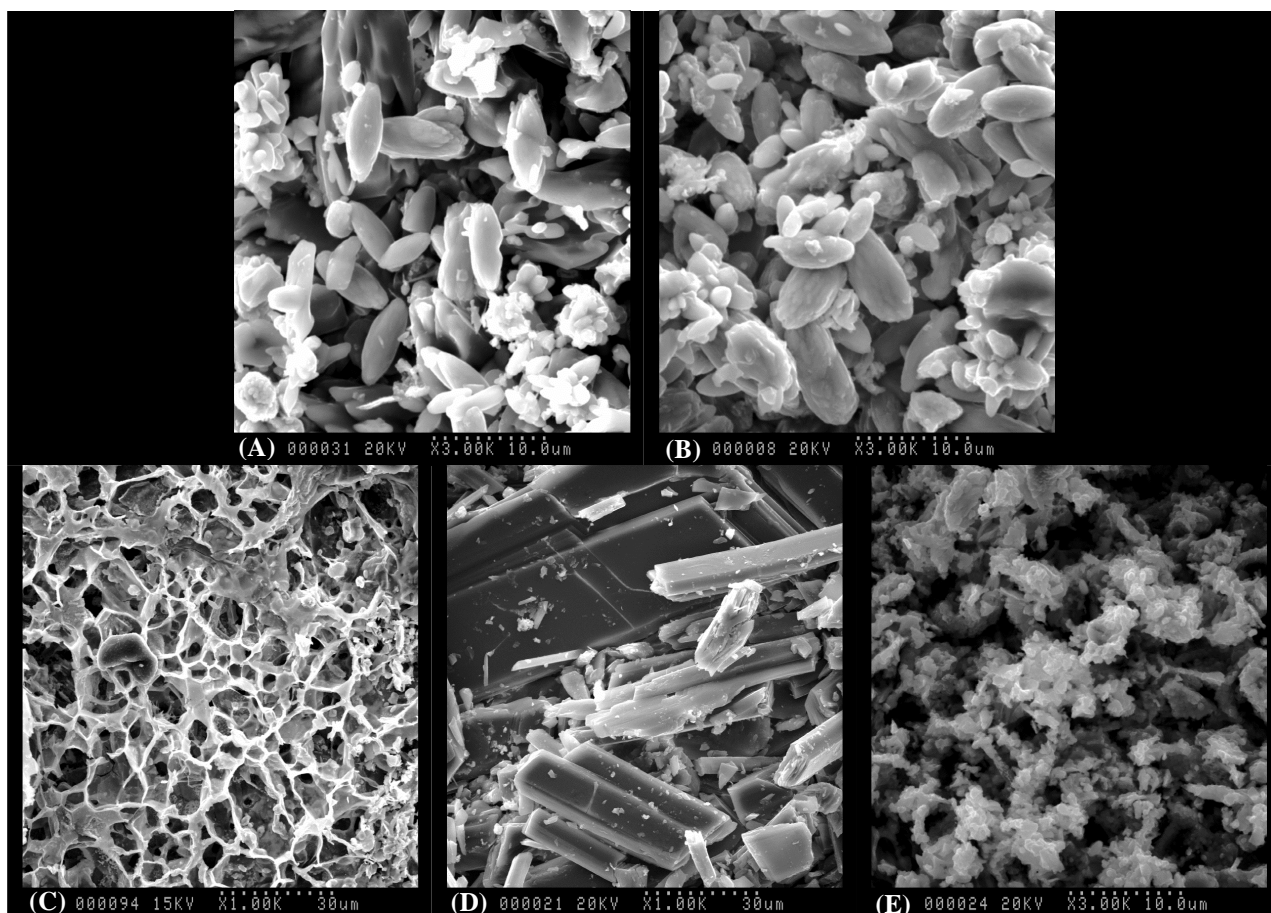


Figure IV.15. Observations par MEB d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) lixiviés dans HCl 10⁻¹M à 70°C (A) et à 90°C (B) et dans H₂SO₄ 10⁻¹ M à 70°C (C, D et E).

IV.1.2.2. Caractérisation des échantillons lixiviés par MASE

A l'instar des expériences développées dans le cas des échantillons de britholites – Th, la caractérisation des phases néoformées a été complétée par des expériences MASE. Les résultats obtenus pour des échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés en milieu nitrique ou chlorhydrique ainsi que les formules proposées pour les phases néoformées sont respectivement reportés dans les Tableaux IV.10 et IV.11.

Quelle que soit la température considérée lors des expériences entreprises en milieu nitrique, les deux phases observées par MEB ont également été caractérisées par MASE. La première présente une composition en très bon accord avec celle de la britholite initiale tandis

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

que la seconde apparaît enrichie en calcium, néodyme, thorium, uranium, phosphore et fluor. De plus, pour toutes les températures de l'étude, le rapport molaire Ca / (Th + U) est proche de l'unité. Il en est de même pour le rapport molaire Cat. / (P + F) (*i.e.* 0,95 à 50°C et 1,00 à 90°C). L'ensemble de ces résultats permet donc de proposer la formation d'un composé de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$ au sein duquel la compensation de charge pourrait être assurée par le fluor. Les mêmes analyses ont confirmé la précipitation d'une phase de formulation générale identique $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$ lors des expériences de dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) dans $HCl\ 10^{-1}\ M$ à 50, à 70 et à 90°C (Tableau IV.10.)

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'incorporation de l'uranium sous son degré d'oxydation (IV) au sein de la phase néoformée ce qui paraît surprenant sur la base des résultats obtenus lors de l'étude cinétique au cours de laquelle il a été montré que l'uranium était relâché sous son degré d'oxydation (VI) au sein de la solution. La réaction de dissolution ayant lieu à la surface du matériau, il est probable que la forte complexation de l'uranium par les ions phosphate l'emporte sur l'oxydation de l'uranium (IV) par les ions nitrate [13,14].

Tableau IV.10. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) lixiviés dans $HNO_3\ 10^{-1}\ M$ à 50°C, 70°C ou 90°C.

| Température | 50°C | | 70°C | | 90°C | |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| % mass. (F) | 2,0 ± 0,3 | 1,5 ± 0,2 | 2,2 ± 0,3 | 1,3 ± 0,2 | 2,2 ± 0,3 | 1,0 ± 0,2 |
| % mass. (Si) | 3,7 ± 0,5 | 0,1 ± 0,1 | 3,6 ± 0,4 | 0,1 ± 0,1 | 3,5 ± 0,6 | 0,1 ± 0,1 |
| % mass. (P) | 12,1 ± 0,8 | 11,5 ± 0,9 | 12,1 ± 0,6 | 11,9 ± 0,5 | 12,2 ± 1,1 | 12,1 ± 0,8 |
| % mass. (Ca) | 31,6 ± 0,8 | 4,5 ± 0,8 | 31,8 ± 0,8 | 4,9 ± 0,5 | 31,9 ± 1,2 | 5,4 ± 0,5 |
| % mass. (Nd) | 6,4 ± 0,4 | 27,2 ± 3,9 | 6,5 ± 0,3 | 27,0 ± 0,9 | 6,5 ± 0,1 | 27,1 ± 6,0 |
| % mass. (Th) | 5,1 ± 0,3 | 18,2 ± 2,0 | 5,2 ± 0,1 | 14,7 ± 0,5 | 4,7 ± 0,1 | 13,8 ± 2,2 |
| % mass. (U) | 4,4 ± 1,8 | 12,0 ± 0,9 | 4,0 ± 1,5 | 14,6 ± 0,6 | 4,2 ± 2,5 | 14,7 ± 2,4 |
| % mass. (O) | 34,6 ± 0,6 | 25,0 ± 1,1 | 34,6 ± 0,5 | 25,4 ± 0,7 | 34,7 ± 0,9 | 25,8 ± 1,5 |
| Cat. / (P + F) | 1,8 ± 0,2 | 0,95 ± 0,11 | 1,73 ± 0,19 | 0,95 ± 0,07 | 1,73 ± 0,26 | 1,00 ± 0,15 |
| Cat. / P | 2,2 ± 0,3 | 0,86 ± 0,10 | 2,24 ± 0,23 | 1,11 ± 0,06 | 2,24 ± 0,34 | 1,13 ± 0,16 |
| Ca / (Th + U) | 19,6 ± 3,2 | 0,88 ± 0,15 | 19,6 ± 2,6 | 0,94 ± 0,06 | 19,6 ± 4,3 | 1,10 ± 0,16 |
| Identification (*) | Phase A | Phase B | Phase C | Phase D | Phase E | Phase F |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation de charge donc l'électroneutralité des échantillons.

Phase A, C, et E : britholite – (Th,U) initiale

Phase B : $Nd_{0,46}Ca_{0,28}Th_{0,19}U_{0,13}P_{0,91}O_{3,8}F_{0,19}$

Phase D: $Nd_{0,46}Ca_{0,29}Th_{0,16}U_{0,15}P_{0,93}O_{3,9}F_{0,17}$

Phase F : $Nd_{0,44}Ca_{0,32}Th_{0,14}U_{0,15}P_{0,94}O_{3,9}F_{0,13}$

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.11. Résultats obtenus par MASE lors de la dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) dans HCl 10⁻¹ M à 50°C, 70°C ou 90°C.

| Température | 50°C | | 70°C | | 90°C |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| % mass. (F) | 1,9 ± 0,2 | 1,3 ± 0,4 | 2,2 ± 0,3 | 1,2 ± 0,1 | 1,2 ± 0,3 |
| % mass. (Si) | 3,8 ± 0,4 | 0,2 ± 0,1 | 3,5 ± 0,4 | 0,1 ± 0,1 | 0,1 ± 0,1 |
| % mass. (P) | 12,0 ± 0,7 | 12,3 ± 0,5 | 12,3 ± 0,7 | 12,1 ± 0,5 | 12,2 ± 0,3 |
| % mass. (Ca) | 31,4 ± 0,7 | 5,1 ± 0,7 | 31,7 ± 0,8 | 5,5 ± 0,4 | 5,5 ± 0,4 |
| % mass. (Nd) | 6,2 ± 0,3 | 29,1 ± 3,5 | 6,5 ± 0,3 | 24,2 ± 1,4 | 23,3 ± 0,5 |
| % mass. (Th) | 5,1 ± 0,2 | 13,4 ± 4,2 | 5,2 ± 0,3 | 17,0 ± 0,1 | 17,2 ± 0,4 |
| % mass. (U) | 5,0 ± 1,6 | 12,4 ± 1,3 | 3,9 ± 2,3 | 14,3 ± 0,8 | 14,6 ± 0,3 |
| % mass. (O) | 34,6 ± 0,6 | 26,1 ± 1,1 | 34,7 ± 0,5 | 25,6 ± 0,8 | 25,8 ± 0,2 |
| Cat. / (P + F) | 1,8 ± 0,2 | 0,95 ± 0,16 | 1,7 ± 0,3 | 0,93 ± 0,05 | 0,94 ± 0,07 |
| Cat. / P | 2,2 ± 0,2 | 1,11 ± 0,15 | 2,2 ± 0,3 | 1,09 ± 0,05 | 1,19 ± 0,04 |
| Ca / (Th + U) | 18,0 ± 2,3 | 1,07 ± 0,20 | 17,6 ± 3,9 | 1,06 ± 0,05 | 1,00 ± 0,04 |
| Identification (*) | Phase A | Phase B | Phase C | Phase D | Phase E |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation de charge donc l'électroneutralité des échantillons.

Phase A et C : britholite – (Th,U) initiale

Phase B : Nd_{0,48}Ca_{0,30}Th_{0,14}U_{0,12}P_{0,94}O_{3,9}F_{0,16}

Phase D: Nd_{0,38}Ca_{0,33}Th_{0,17}U_{0,14}P_{0,94}O_{3,9}F_{0,16}

Phase E : Nd_{0,38}Ca_{0,33}Th_{0,18}U_{0,15}P_{0,94}O_{3,9}F_{0,16}

IV.1.2.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie μ -Raman

Les phases formées à la surface des échantillons présentant des compositions chimiques identiques, seuls les échantillons de britholites – (Th,U) altérés à 90°C dans HNO₃ 10⁻¹ M ont été caractérisés par spectroscopie μ -Raman. L'un des spectres enregistrés sur cet échantillon (Figure IV.16D) a été comparé aux spectres des échantillons de référence (NdPO₄ et NdPO₄ , ½ H₂O) précédemment retenus. Toutefois, comme cela a déjà été souligné, la forte similitude entre les spectres de NdPO₄ et NdPO₄ , ½ H₂O n'a pas permis d'opter avec certitude pour l'une ou l'autre de ces deux formes cristallines. Plusieurs bandes semblent exclusivement attribuables à la rhabdophane (*i.e.* bandes localisées à 300, 563, 819 et 989 cm⁻¹) ce qui permet ainsi de supposer que la phase précipitée cristallise dans le système hexagonal de la structure de la rhabdophane, comme cela a déjà été relevé dans le cas des échantillons lixiviés de britholites – Th. Des études complémentaires ont été menées afin de procéder à une caractérisation plus poussée de cette phase.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

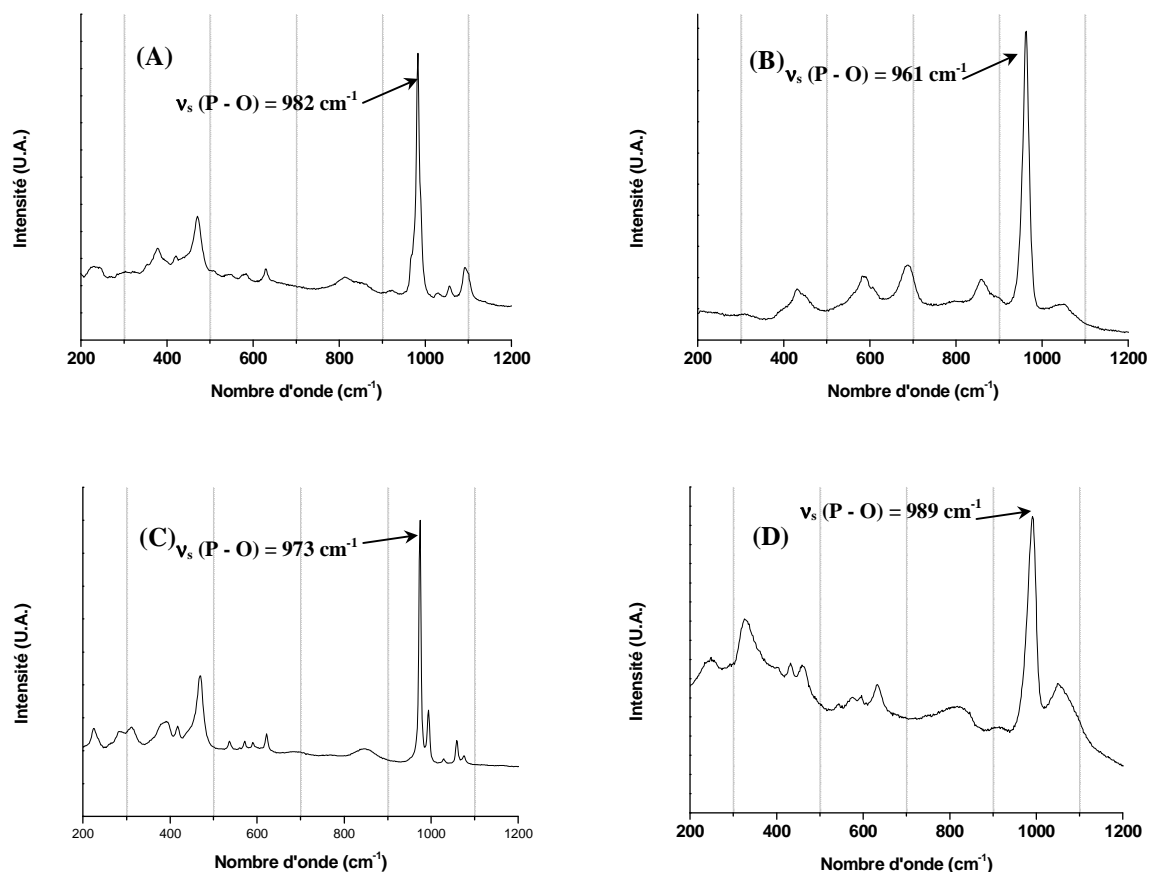


Figure IV.16. Comparaison des spectres μ -Raman enregistrés pour des échantillons de $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (A), NdPO_4 (C) et de britholites – (Th,U) non lixiviés (B) et lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (D).

IV.1.2.4. Caractérisation des échantillons altérés par DRX

Des diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur les échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés dans plusieurs milieux (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) sont présentés sur la Figure IV.17. En milieux nitrique et chlorhydrique, les diagrammes DRX apparaissent similaires. Ils présentent de larges raies DRX traduisant un mauvais état de cristallisation mais comportent l'ensemble des raies DRX associées à la britholite initiale ainsi que celles correspondant à une phase néoformée cristallisant avec une structure rhabdophane ce qui apparaît cohérent avec les observations déjà formulées lors de la dissolution effectuée sur des échantillons de britholites - Th.

En revanche, le diagramme DRX enregistré dans le cas d'échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 90°C dans H_2SO_4 10^{-1} M ne comporte que les raies DRX de la rhabdophane [2]. Comme cela a été observé lors de l'étude cinétique, la dissolution des échantillons de britholites est nettement plus rapide en milieu sulfurique, ce qui se traduit par un

recouvrement plus important de la surface de l'échantillon par la phase néoformée en raison d'une plus forte progression de la dissolution.

Comme cela a été démontré lors de l'étude de la dissolution des échantillons de britholites – Th, la phase néoformée précipitée lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) de composition générale $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y(\text{PO}_4, \text{F})$ cristallise donc dans la structure de la rhabdophane quel que soit le milieu de lixiviation considéré.

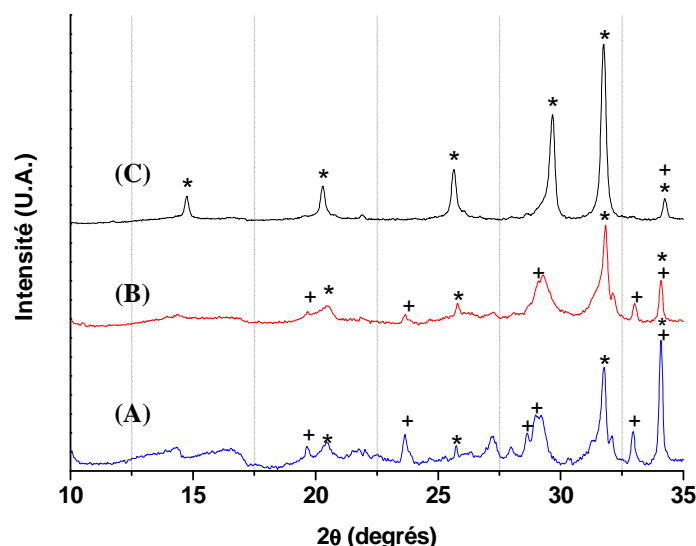


Figure IV.17. Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur les échantillons de britholites – (Th,U) lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (A), HCl 10^{-1} M (B) et H_2SO_4 10^{-1} M (C) : raies DRX associées à la rhabdophane (*) et à la britholite résiduelle (+).

IV.1.2.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses réalisées sur les échantillons de britholites – (Th,U) ont montré des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas des échantillons de britholites – Th. En effet, des observations identiques sont effectuées entre les échantillons lixivié et sain et entre l'échantillon lixivié et les échantillons de référence (Tableau IV.12). Seul les pics correspondant aux orbitales de l'uranium présentent des différences significatives. En effet, trois pics sont observés pour les orbitales $\text{U}4f_{7/2}$ sur les spectres de l'échantillon sain (380,4, 381,4 et 383,6 eV (faible contribution)) contre deux seulement pour l'échantillon altéré (381,9 et 383,3 eV). Les pics localisés à 380,4 et 381,4 eV de l'échantillon non lixivié ont été attribués à l'uranium (IV). En effet, dans les britholites, les cations occupent deux sites différents, d'où la présence de deux signaux de l'uranium (IV) à des énergies de liaisons distinctes. Le pic localisé à 383,6 eV a été, quant à lui, attribué à de l'uranium (VI) résiduel de

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

surface, une faible partie de l'uranium (IV) de surface pouvant être oxydée en uranium (VI) lors du traitement thermique à haute température ($T = 1390^{\circ}\text{C}$, Ar).

Après lixiviation, le signal de l'uranium (IV) observé à 380,4 eV n'est plus présent à la surface de l'échantillon ce qui est probablement lié à son oxydation en uranium (VI) lors de la dissolution. Cependant, le signal de l'uranium (IV) à 381,9 eV est encore présent ce qui est cohérent avec les résultats issus des analyses réalisées par les autres techniques d'analyse à l'issue desquelles l'uranium est observé à l'état tétravalent au sein de la phase néoformée $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y(\text{PO}_4, \text{F}) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

La spectroscopie XPS ne permet pas dans le cas présent de formuler une conclusion définitive sur la nature des phases précipitant à la surface des échantillons de britholites lors de leur dissolution. Seule la présence de silice hydratée a été confirmée par la présence d'un pic O1s supplémentaire sur les spectres des échantillons lixiviés lors de l'étude réalisée sur les échantillons de britholites – Th. Cependant, l'allure des spectres enregistrés pour les orbitales Nd3d_{5/2} laisse supposer que la phase $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, observée par les autres techniques utilisées est l'une des phases néoformées. Une étude plus approfondie des orbitales Nd3d_{5/2} est toutefois nécessaire pour confirmer ce point.

Tableau IV.12. Energies de liaison des orbitales P2p, O1s, Th4f_{7/2} et U4f_{7/2} d'échantillons de britholites – (Th,U) sain et lixivié à 90°C dans HNO₃ 10⁻¹ M (énergies de liaisons fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV).

| | | Energies de liaisons (eV) | | | |
|--|-------|---------------------------|-------|---------------------|--------------------|
| | | P2p | O1s | Th4f _{7/2} | U4f _{7/2} |
| Britholite-(Th,U) saine | 133,4 | | 530,3 | 334,1 | 380,4 |
| | | | 531,5 | 335,8 | 381,4 |
| | | | 532,6 | 337,7 | 383,6 |
| Britholite-(Th,U) lixiviée | 133,8 | | 531,7 | 334,5 | 381,9 |
| | | | 532,8 | 336,1 | 383,3 |
| PHPTH | 133,7 | | 531,5 | 334,0 | --- |
| | | | 532,6 | 335,0 | --- |
| Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄ , ½ H₂O | 134,3 | | | 334,9 | |
| | | | 531,7 | 336,5 | --- |
| | | | 532,5 | 337,6 | --- |

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

L'étude thermodynamique relative à la dissolution d'échantillons frittés de britholites – (Th,U) a démontré la précipitation rapide de phases secondaires à la surface des échantillons altérés.

Tous les résultats obtenus ont mis en évidence la précipitation rapide d'un phosphate de néodyme, de calcium, de thorium et d'uranium de formulation $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$ (structure rhabdophane) à la surface des échantillons quel que soit le milieu retenu pour cette étude. Dans ces conditions, l'uranium observé sous forme d'uranium (VI) au sein de la solution est présent sous forme d'uranium (IV) au sein de la structure de cette phase. La précipitation de l'uranium à la surface de l'échantillon est alors probablement la conséquence de sa forte complexation par les ions phosphate (réaction susceptible d'empêcher l'oxydation de cet élément par les ions nitrates).

L'étude réalisée en milieu sulfurique n'a permis d'identifier que partiellement la composition des phases lors de l'altération des solides, ces dernières étant trop petites ou en trop faibles quantités pour être analysées par MASE. Cependant, les observations réalisées par MEB et X-EDS ont permis de mettre en évidence la précipitation du sulfate de calcium. Les spectres μ -Raman et les diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur la surface des échantillons lixiviés ont révélé la présence d'une phase (identifiée comme $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$) cristallisant dans la structure de la rhabdophane. En revanche, il n'a pas été possible d'observer de silice hydratée comme cela a été mentionné dans le cas des échantillons altérés de britholites – Th. Ces résultats soulignent l'influence du milieu d'altération. En effet, l'abondance de phases néoformées en milieu sulfurique est toujours associée à une plus vitesse de dissolution du matériau initial ce qui a été expliqué par les constantes de complexation des ions sulfate plus fortes que celles de ions chlorure ou nitrate.

Les différentes phases précipitées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) sont reportées dans le Tableau IV.13.

Tableau IV.13. Phases précipitées lors de la dissolution d'échantillons de britholites – (Th,U) dans HNO_3 , HCl et H_2SO_4 .

| Milieu | Phases néoformées observées |
|-----------------------|---|
| HNO_3 10^{-1} M | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| HCl 10^{-1} M | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| H_2SO_4 10^{-1} M | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ $CaSO_4, 2 H_2O$ |

IV.2. Dissolution d'échantillons densifiés de solutions solides de monazite / brabantite

A l'instar de l'étude détaillée précédemment sur des échantillons de britholites, une étude thermodynamique relative à la dissolution des solutions solides de monazite / brabantite ($\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y\text{PO}_4$) de différentes compositions a été réalisée. Diverses méthodes de caractérisation (MEB, MASE, DRX, spectroscopies μ -Raman et XPS) ont été mises en œuvre afin de caractériser les phases précipitant à la surface des solides altérés au cours de la dissolution.

IV.2.1. Etude de la dissolution d'échantillons à base de thorium

IV.2.1.1. Caractérisation des échantillons lixiviés par MEB

Comme cela a été décrit dans l'approche cinétique, plusieurs échantillons de solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium ont été lixiviés dans plusieurs milieux à différentes températures. Que ce soit pour $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ (Figure IV.18) ou $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ (Figure IV.19), les observations semblent indiquer que la dissolution ne modifie pas de manière significative la surface du matériau. En effet, bien que les solides initiaux paraissent moins cohésifs que les britholites, la morphologie des grains à la surface apparaît inchangée. De plus, l'attaque préférentielle au sein des joints de grains observée lors de la dissolution des échantillons de britholites n'est pas mise en évidence pour les solutions solides de monazite / brabantite.

En revanche, il apparaît sur les différents clichés qu'une phase gélatineuse semble avoir précipité sur la totalité de la surface des échantillons. De cette observation, il est possible de déduire que la dissolution des solutions solides de monazite / brabantite – Th intervient sur la totalité de la surface des grains.

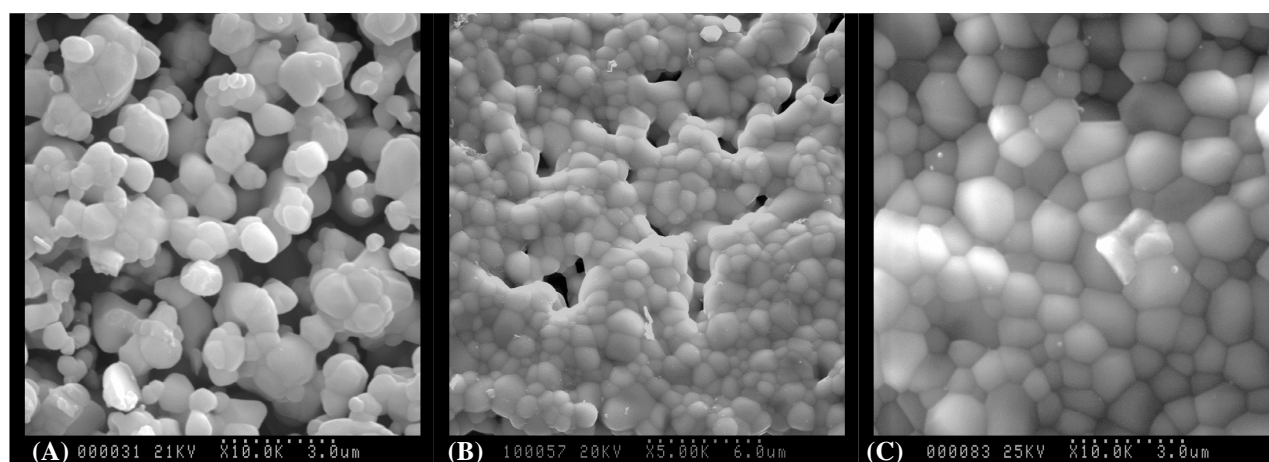


Figure IV.18. Observations par MEB d'échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M .

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

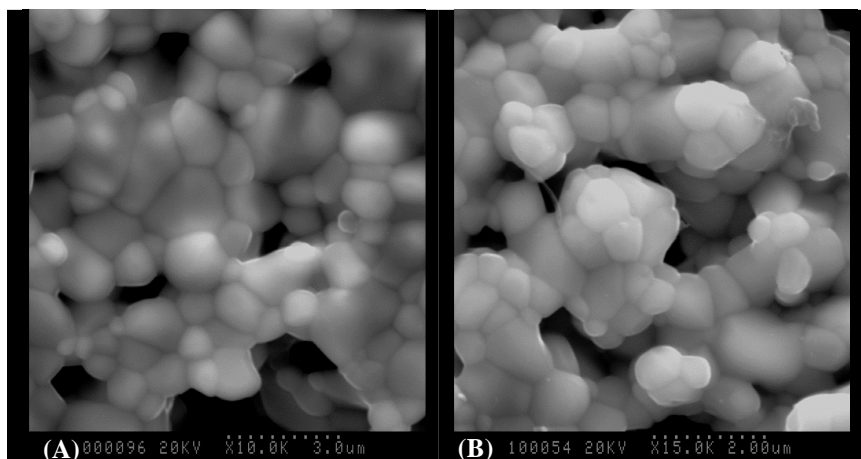


Figure IV.19. Observations par MEB d'échantillons de $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 $10^{-1}M$.

De manière à amplifier les phénomènes siégeant à l'interface solide / solution lors de la dissolution des matériaux, un échantillon pulvérulent, de plus forte surface réactive, a été mis en contact avec le lixiviat durant plus de trois ans. Deux phases ont alors été observées sur cet échantillon (Figure IV.20). La première présente une morphologie similaire à celle de la brabantite initiale et est constitué d'amas de grains d'une longueur n'excédant pas quelques micromètres [15]. La seconde se présente sous forme de cristaux très fins en forme de feuillets (de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) et d'une taille variant de 1 à 10 μm . L'épaisseur de ces cristaux étant trop fine, il n'a malheureusement pas été possible de réaliser des analyses précises par cartographie X-EDS. Malgré les difficultés à effectuer des déterminations élémentaires qualitatives, il est important de signaler que cette morphologie rappelle celle de l'hydroxophosphate de thorium [16].

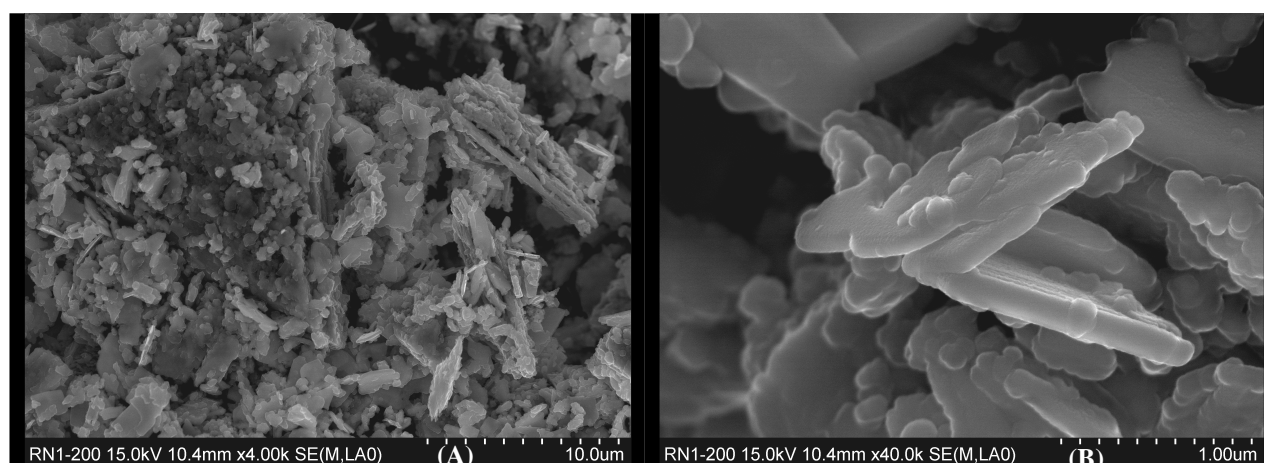


Figure IV.20. Observations réalisées par MEB d'échantillons pulvérulents de $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 $10^{-1}M$ pendant 3 ans.

Un échantillon de brabantite – Th lixivié dans HCl $10^{-1}M$ a aussi été observé par MEB (Figure IV.21). Comme cela a été souligné en milieu nitrique, il semble que la dissolution se

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

produise sur la totalité de la surface des grains. En effet, les clichés MEB mettent en évidence la formation d'une phase amorphe à la surface des solides étudiés (zone encadrée sur la Figure IV.21). Les cartographies X-EDS réalisées révèlent une composition proche de celle du solide initial. Cette observation semble en bon accord avec les observations réalisées lors de la synthèse de monazites ou de rhabdophanes en système clos sur banc de sable. En effet, avant de précipiter sous forme d'un phosphate d'ion terre rare cristallisé, une phase gélatineuse de même composition que le solide final est obtenue [2]. Un mécanisme similaire, basé sur la formation d'une telle phase amorphe pourrait donc s'opérer lors de la dissolution préalablement à la cristallisation.

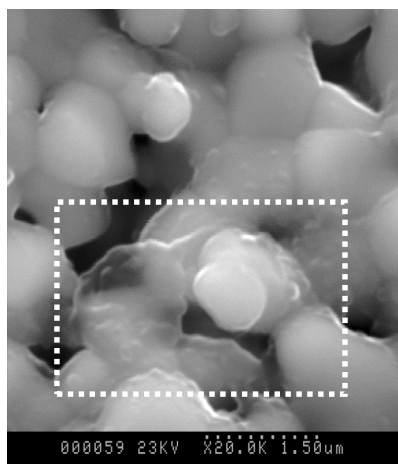


Figure IV.21. Observation réalisée par MEB d'échantillons frittés de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 70°C dans $\text{HCl } 10^{-1}\text{M}$.

IV.2.1.2. Caractérisation des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite lixiviés par MASE

Pour des durées de lixiviation s'étendant de 1 mois à un an et demi, une seule phase est observée pour tous les échantillons quels que soient le milieu (HNO_3 , HCl ou H_2SO_4) et la température (70°C, 90°C) (Tableaux IV.14 à IV.16). Aucune variation de composition par rapport à celle du solide initial n'est observée, les éléments constitutifs des matériaux étant très probablement relâchés au sein de la solution en trop faible quantité pour que les produits de solubilité des phases néoformées soient atteints. Aucune phase secondaire n'est donc formée à la surface des échantillons ce qui apparaît en bon accord avec les observations effectuées par MEB. En revanche, la caractérisation de l'échantillon pulvérulent de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixivié à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M pendant environ 3 années a confirmé l'existence de deux phases (Tableau IV.14). La première présente les mêmes pourcentages massiques élémentaires que la brabantite initiale tandis que la seconde est enrichie en thorium et ne contient quasiment pas de calcium. Le rapport molaire Th / P étant voisin de $(0,97 \pm 0,05)$, la précipitation d'un hydroxophosphate de thorium $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$, dont

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

l'existence et la stabilité ont été récemment reportées dans la littérature, peut être envisagée [16].

Tableau IV.14. Résultats obtenus par MASE pour des échantillons de $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ lixiviés à 90°C en milieu nitrique.

| | $HNO_3 10^{-1}M$ | $HNO_3 1M$ | $HNO_3 10^{-1} M (3 ans)$ | |
|---------------------------|--|--|--|--------------------------------|
| % mass. (P) | $13,4 \pm 1,1$ | $13,3 \pm 0,6$ | $13,6 \pm 0,4$ | $9,4 \pm 0,5$ |
| % mass. (Ca) | $8,7 \pm 0,1$ | $8,3 \pm 0,4$ | $8,7 \pm 0,7$ | $0,6 \pm 0,2$ |
| % mass. (Th) | $50,2 \pm 1,2$ | $50,7 \pm 1,7$ | $49,7 \pm 0,7$ | $68,3 \pm 1,1$ |
| % mass. (O) | $27,7 \pm 1,6$ | $27,5 \pm 1,1$ | $27,9 \pm 0,8$ | $21,8 \pm 0,8$ |
| Cat. / P | $1,04 \pm 0,04$ | $0,99 \pm 0,04$ | $1,00 \pm 0,04$ | $1,02 \pm 0,14$ |
| Ca / Th | $1,00 \pm 0,02$ | $0,94 \pm 0,04$ | $1,00 \pm 0,05$ | $0,05 \pm 0,01$ |
| Th / P | $0,52 \pm 0,03$ | $0,51 \pm 0,02$ | $0,50 \pm 0,02$ | $0,97 \pm 0,03$ |
| Identification (*) | $Ca_{0,51}Th_{0,51}PO_4$ | $Ca_{0,48}Th_{0,51}PO_4$ | $Ca_{0,50}Th_{0,50}PO_4$ | $Th(OH)PO_4$ |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

Tableau IV.15. Résultats obtenus par MASE pour des échantillons de $La_{0,5}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO_4$ lixiviés à 90°C en milieu nitrique.

| | $HNO_3 10^{-1} M$ | $HNO_3 1 M$ |
|---------------------------|---|---|
| % mass. (P) | $13,3 \pm 0,2$ | $13,5 \pm 0,5$ |
| % mass. (Ca) | $4,3 \pm 0,1$ | $4,1 \pm 0,6$ |
| % mass. (Th) | $24,7 \pm 0,9$ | $25,2 \pm 3,6$ |
| % mass. (La) | $30,1 \pm 0,8$ | $29,3 \pm 4,5$ |
| % mass. (O) | $27,5 \pm 0,4$ | $27,6 \pm 0,5$ |
| Cat. / P | $0,96 \pm 0,02$ | $0,93 \pm 0,11$ |
| Identification (*) | $La_{0,47}Ca_{0,25}Th_{0,26}PO_4$ | $La_{0,46}Ca_{0,24}Th_{0,25}PO_4$ |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.16. Résultats obtenus par MASE pour des échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 70°C dans $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$.

| | $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ |
|---------------------------|---|---|---|
| Echantillon | $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ | $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ | $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ |
| % mass. (P) | $13,6 \pm 0,3$ | $13,5 \pm 0,5$ | $13,3 \pm 0,2$ |
| % mass. (Ca) | $4,4 \pm 0,4$ | $4,5 \pm 0,4$ | $8,7 \pm 0,1$ |
| % mass. (Th) | $25,9 \pm 2,0$ | $26,4 \pm 1,8$ | $50,4 \pm 0,8$ |
| % mass. (La) | $28,2 \pm 2,1$ | $27,8 \pm 1,9$ | --- |
| % mass. (O) | $27,8 \pm 0,5$ | $27,6 \pm 0,9$ | $27,6 \pm 0,3$ |
| Cat. / P | $0,97 \pm 0,06$ | $0,96 \pm 0,06$ | $1,00 \pm 0,02$ |
| Identification (*) | $\text{La}_{0,47}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,26}\text{PO}_4$ | $\text{La}_{0,48}\text{Ca}_{0,24}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ | $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

IV.2.1.3 Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie μ -Raman

Les spectres μ -Raman enregistrés sur différents échantillons de solutions solides de monazite / brabantite altérés à 90°C dans $\text{HNO}_3 10^{-1} \text{ M}$ et $\text{HNO}_3 1 \text{ M}$ sont présentés sur la Figure IV.22. Comme cela a été reporté pour les échantillons de britholites, l'indexation des différentes bandes de vibration relevées a été entreprise par rapport à plusieurs échantillons de référence dont la brabantite – Th ou les solutions solides de monazite / brabantite – Th. Les résultats de cette attribution sont consignés dans le Tableau IV.17. Il apparaît que pour tous les spectres correspondant à des échantillons lixiviés sur des courtes durées de lixiviation ($t < 3$ mois), l'absence de phases secondaires à la surface des solides est observée. Afin de s'assurer de l'absence de telles phases secondaires en surface des échantillons lixiviés, ces expériences ont été complétées par l'enregistrement de diagrammes DRX en mode rasant.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

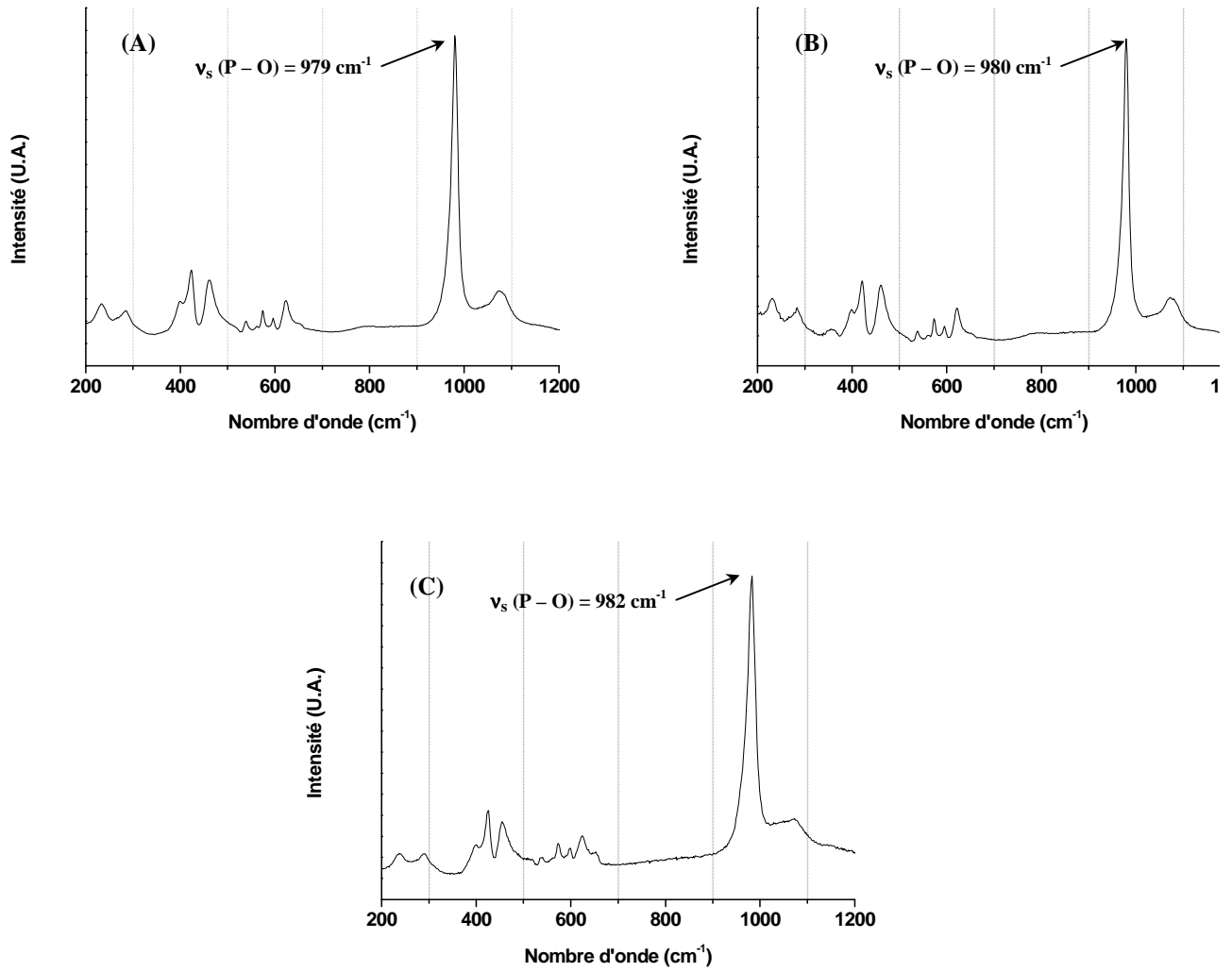


Figure IV.22. Spectres μ -Raman d'échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et HNO_3 1 M (B) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M (C).

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.17. Attribution des bandes de vibration relevées sur les spectres μ -Raman des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M ou HNO_3 1 M.

| Bandes de vibration (cm^{-1}) | | | | | |
|---|---|--|---|--------------------------------------|---|
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ | HNO_3 10^{-1} M | $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ | HNO_3 10^{-1} M | HNO_3 1 M | Attribution |
| 237 | 235 | 234 | 232 | 233 | ν (M – O) |
| 289 | 289 | 288 | 284 | 286 | |
| 398 | 399 | 398 | 396 | 400 | δ_s (P – O) |
| 425 | 425 | 425 | 422 | 423 | |
| 456 | 456 | 460 | 462 | 460 | |
| 538 | 536 | 538 | 538 | 537 | δ_{as} (P – O) |
| 572 | 573 | 575 | 573 | 573 | |
| 598 | 597 | 596 | 595 | 595 | |
| 623 | 624 | 623 | 622 | 624 | |
| 651 | 653 | 649 | 655 | 655 | |
| 982 | 982 | 981 | 979 | 980 | ν_s (P - O) |
| 1070 | 1073 | 1077 | 1074 | 1074 | ν_{as} (P- O) |

IV.2.1.4 Caractérisation des échantillons altérés de solutions solides de monazite / brabantite par DRX

Afin de poursuivre ces études, des diagrammes DRX ont été enregistrés en mode rasant sur des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M pendant environ 18 mois (Figure IV.23A et IV.23B). Pour ces deux solides, les diagrammes comportent les seules raies de diffraction de la solution solide de monazite / brabantite ce qui apparaît en bon accord avec l'ensemble des expériences précédentes (MEB, MASE, spectroscopie μ -Raman) [17,18]. En revanche, le diagramme DRX enregistré pour un échantillon de brabantite $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ altéré pendant trois ans (Figure IV.23C) laisse apparaître plusieurs raies DRX étrangères à la solution solide de monazite / brabantite mais attribuables au PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$, H_2O) [19]. Par ailleurs, deux raies DRX supplémentaires peuvent être attribuées à l'hydroxophosphate de thorium $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$ précédemment mis en évidence à travers les études de MASE [16].

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

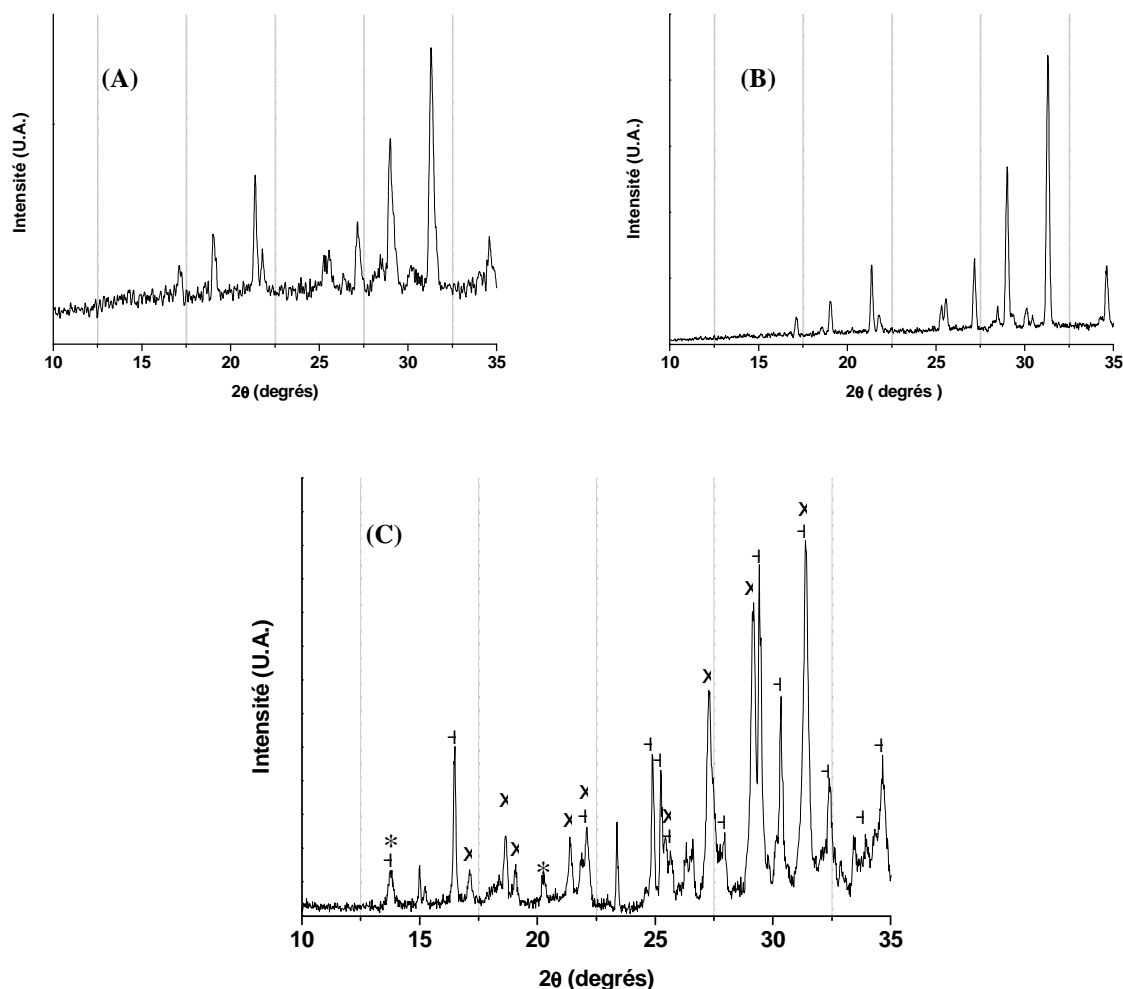


Figure IV.23. Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur des échantillons de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (A), de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Th}_{0.25}\text{PO}_4$ lixiviés dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C pendant 18 mois (B) et de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ pulvérulents lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M pendant 3 ans (B). Raies DRX attribuables à la brabantite initiale (x), au PHPTH (+) et à $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$ (*).

IV.2.1.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Face à l'impossibilité de mettre de évidence la présence de phases néoformées à la surface des échantillons altérés, des analyses par spectroscopie XPS ont été réalisées sur des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite (Tableau IV.18).

Une seule énergie de liaison est observée à 335,8 eV pour l'orbitale $\text{Th}4f_{7/2}$ dans le cas d'un échantillon sain de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ (Figure IV.24) alors que trois pics sont observés pour l'échantillon lixivié (à 334,0 eV; 335,7 eV et 336,4 eV). Ces trois énergies ont été identifiées par comparaison avec les échantillons de référence et l'échantillon sain. Elles peuvent être attribuées au PHPTH, à une phase du type $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ et à la solution solide de

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

monazite / brabantite résiduelle (Figure IV.24) ce qui apparaît cohérent avec les analyses réalisées par MASE et DRX.

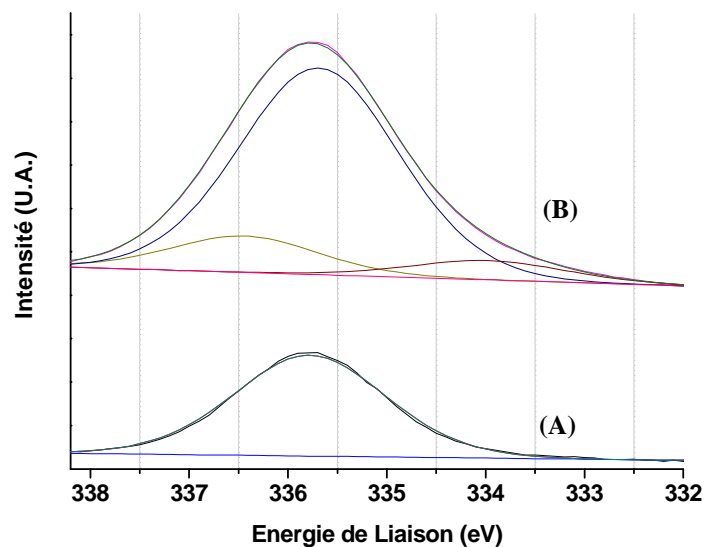


Figure IV.24. Spectres XPS des orbitales $Th4f_{7/2}$ enregistrés sur des échantillons de brabantite – Th saine (A) et lixiviée à 90°C dans HNO_3 $10^{-1}M$ (B).

Tableau IV.18. Energies de liaison des orbitales P2p, O1s, $Th4f_{7/2}$ et $U4f_{7/2}$ des solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et/ou d'uranium saines et lixiviées dans HNO_3 $10^{-1}M$ à 90°C (énergies de liaisons fournies avec une incertitude de $\pm 0,3$ eV).

| | Energies de liaison (eV) | | | |
|--|--------------------------|-------|---------------------|--------------------|
| | P2p | O1s | Th4f _{7/2} | U4f _{7/2} |
| Brabantite-Th saine | 133,6 | 529,0 | 335,8 | --- |
| | | 531,5 | | |
| Brabantite-Th lixiviée | 133,6 | | 334,0 | |
| | | 531,2 | 335,7 | --- |
| | | 532,1 | | |
| | | | 336,4 | |
| PHPTH | 133,7 | 531,5 | 334,0 | --- |
| | | 532,6 | 335,0 | |
| Nd _{0,8} Ca _{0,1} Th _{0,1} PO ₄ , ½ H ₂ O | 134,3 | 530,3 | 334,9 | |
| | | 531,7 | 336,5 | --- |
| | | 532,5 | 337,6 | |

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Lors de la dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de monazite / brabantite, la précipitation de phases secondaires a été suggérée, quel que soit le milieu de dissolution.

Les observations réalisées par MEB ont révélé la précipitation d'une phase gélatineuse à la surface des échantillons lixiviés. Les diverses analyses réalisées n'ont malheureusement pas permis d'identifier cette phase en raison de sa faible quantité à la surface des matériaux étudiés.

Pour des temps de lixiviation plus importants ($t > 3$ ans), la précipitation de PHPTH et d'hydroxophosphate de thorium a été démontrée par DRX et MASE lors de la dissolution d'un échantillon de brabantite – Th pulvérulent.

La comparaison du comportement de tels solides avec celui des britholites révèle, comme cela était attendu d'après les études cinétiques, un avancement de la réaction de dissolution moindre dans le cas des solutions solides de monazite / brabantite en raison d'une durabilité chimique nettement supérieure.

IV.2.2. Dissolution d'échantillons frittés de solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et d'uranium

IV.2.2.1. Observations par MEB d'échantillons de monazite / brabantite à base de thorium et d'uranium

Face à l'impossibilité de mettre clairement en évidence les phénomènes associés à la dissolution des échantillons contenant du thorium et compte tenu de la dégradation de la durabilité chimique lors de l'incorporation de l'uranium au sein des échantillons (soulignée d'après l'étude cinétique), des observations par MEB ont été entreprises sur des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ et de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ altérés en milieux nitrique et chlorhydrique (Figure IV.25).

D'après cette étude, il est apparu que les échantillons présentent des stades d'altération variables selon la durée de lixiviation considérée. En premier lieu, les échantillons paraissent plus altérés que les échantillons ne contenant que du thorium. Comme en témoignent certaines micrographies (Figure IV.25A) et comme cela a déjà été relevé lors de l'étude des échantillons altérés de britholites et de β -PDT [1], la dissolution débute au sein des joints de grains, lesquels apparaissent comme des zones de faiblesse des matériaux. Une pellicule amorphe est ensuite formée à la surface des échantillons (Figure IV.25B), laquelle contient les mêmes éléments que le solide initial sur la base d'analyses par cartographie X-EDS. Lorsque l'on prolonge la durée des tests de lixiviation (typiquement jusqu'à 1 an), deux phases sont observées à la surface des échantillons (Figure IV.25C). La première correspond au solide initial, reconnaissable grâce à sa morphologie, tandis que la seconde semble précipiter au niveau des joints de grains (①). Il s'agit probablement d'une phase amorphe dont la faible taille n'a pas permis de procéder à une caractérisation précise par X-EDS. Il semble néanmoins que cette phase possède une composition moyenne voisine de celle du solide initial.

Sur certains grains il est aussi possible d'observer la formation d'une phase de forme dendritique (1 μm de longueur) (Figure IV.25E, ②).

Pour de plus longues durées de lixiviation ($t = 1,5$ ans) (Figure IV.25F), la morphologie initiale du solide est clairement modifiée, laissant apparaître des cristaux de formes plus "anguleuses" (③). Les analyses X-EDS ont révélé que cette phase contenait tous les éléments présents au sein du solide initial. Comme cela a déjà été souligné dans le cas des échantillons de monazite / brabantite contenant du thorium, la phase précipitée, qui provient préalablement de la transformation d'une phase amorphe initiale présente une morphologie rappelant celle de la rhabdophane.

Des observations par MEB effectuées sur des échantillons frittés de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ altérés à 90°C et 70°C dans HNO_3 10^{-1} M ou HCl 10^{-1} M sont présentées sur les Figures IV.25G et IV.25H. Les durées de lixiviation assez courtes n'ont pas

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

permis d'observer la précipitation de phases secondaires à la surface des échantillons. En revanche, la dissolution préférentielle au sein des joints de grains parait confirmée.

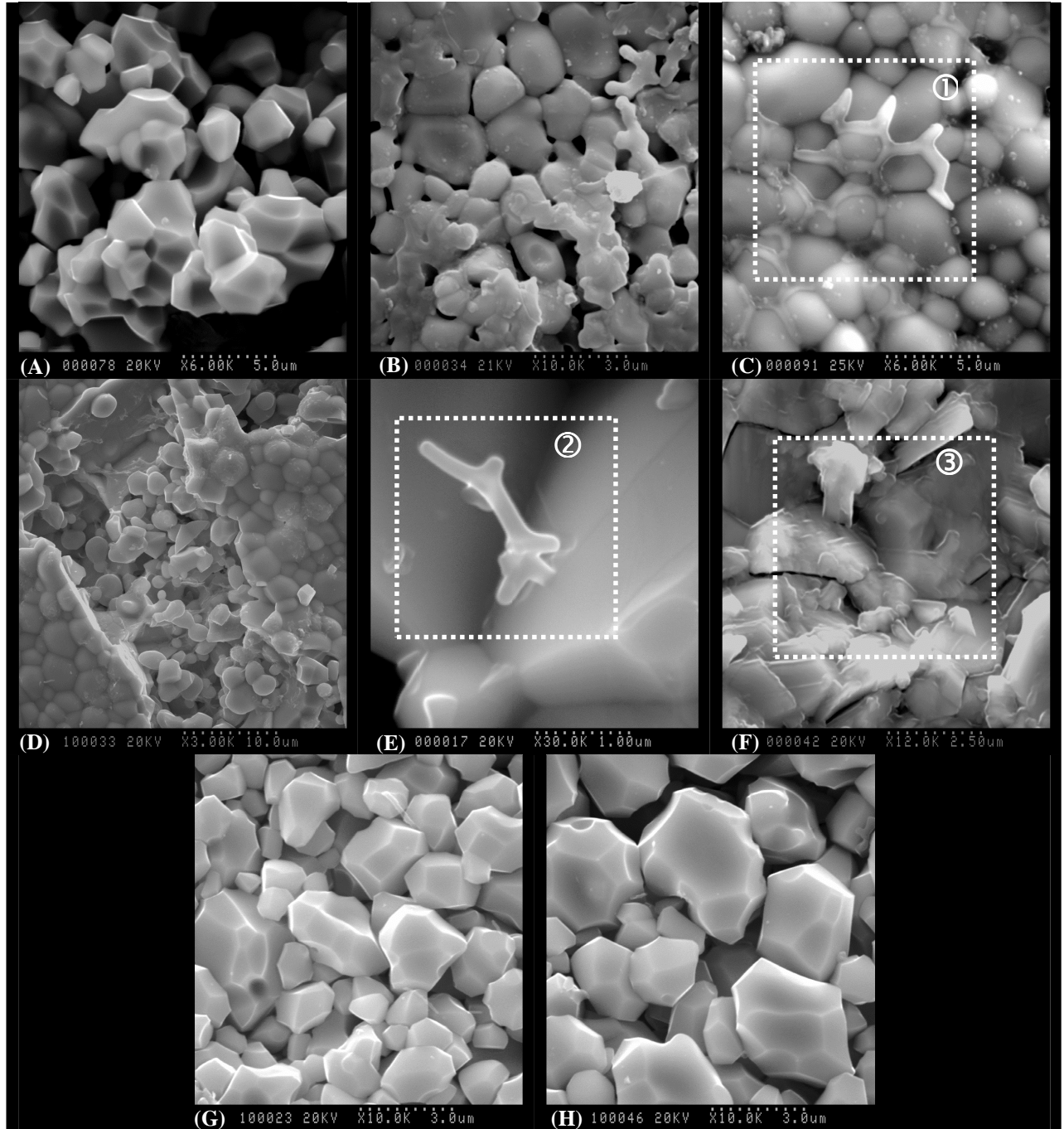


Figure IV.25. Observations réalisées par MEB sur des échantillons de $Ca_{0.5}Th_{0.4}U_{0.1}PO_4$ lixiviés à $90^\circ C$ dans HNO_3 $10^{-1}M$ (A, B, C), de $Ca_{0.5}Th_{0.25}U_{0.25}PO_4$ lixiviés à $90^\circ C$ dans HNO_3 $10^{-1}M$ (D, E, F) et de $La_{0.5}Ca_{0.25}Th_{0.15}U_{0.10}PO_4$ lixiviés à $90^\circ C$ dans HNO_3 $10^{-1}M$ (G) et à $70^\circ C$ dans HCl $10^{-1}M$ (H).

IV.2.2.2. Caractérisation des échantillons par MASE

La composition des phases précipitées à la surface des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et d'uranium a été examinée par des microanalyses par sonde électronique. Les résultats obtenus sur des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés dans HNO_3 ou HCl sont présentés dans le Tableau IV.190. En raison de la faible taille des précipités obtenus, les expériences de MASE n'ont pas permis de procéder à une analyse précise de ces échantillons. Pour l'ensemble des échantillons, une seule phase est observée. Sa composition apparaît en excellent accord avec celle du solide initial.

Tableau IV.19. Résultats obtenus par MASE sur des échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et HNO_3 1 M et à 70°C dans HCl 10^{-1} M et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

| <i>Milieu lixiviant</i> | <i>HNO_3 10^{-1} M</i> | <i>HCl 1 M</i> | <i>HNO_3 10^{-1} M</i> |
|---------------------------|--|---|--|
| % mass. (P) | 13,1 ± 0,7 | 13,3 ± 0,2 | 13,6 ± 0,4 |
| % mass. (Ca) | 8,9 ± 0,1 | 8,6 ± 0,2 | 9,1 ± 0,7 |
| % mass. (Th) | 41,2 ± 0,2 | 40,1 ± 0,6 | 24,9 ± 0,8 |
| % mass. (U) | 9,7 ± 0,5 | 10,5 ± 0,8 | 24,7 ± 2,4 |
| % mass. (O) | 27,1 ± 0,9 | 27,6 ± 0,3 | 27,8 ± 0,5 |
| <i>Cat. / P</i> | 1,05 ± 0,03 | 1,00 ± 0,03 | 1,01 ± 0,06 |
| Identification (*) | $\text{Ca}_{0,52}\text{Th}_{0,42}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ | $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ | $\text{Ca}_{0,52}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,24}\text{PO}_4$ |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent de compenser les charges et d'assurer l'électroneutralité des échantillons.

Les mêmes conclusions ont été formulées à partir des expériences par MASE sur des échantillons de monazite / brabantite à base de thorium et d'uranium lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et HNO_3 1 M et HCl 10^{-1} M (Tableau IV.20).

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.20. Résultats obtenus par MASE sur des échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et HNO_3 1 M ou dans HCl 10^{-1} M.

| | <i>Calc.</i> | <i>HNO_3 10^{-1} M</i> | <i>HNO_3 1M</i> | <i>HCl 10^{-1} M</i> |
|---------------------------|--|---|-------------------------------------|---|
| % mass. (P) | 13,3 | $13,5 \pm 0,2$ | $13,2 \pm 0,2$ | $13,2 \pm 0,2$ |
| % mass. (Ca) | 4,3 | $4,4 \pm 0,1$ | $4,2 \pm 0,3$ | $4,4 \pm 0,1$ |
| % mass. (Th) | 14,9 | $15,0 \pm 0,5$ | $15,4 \pm 0,6$ | $15,2 \pm 0,4$ |
| % mass. (U) | 10,2 | $11,0 \pm 0,9$ | $9,9 \pm 1,1$ | $11,1 \pm 0,5$ |
| % mass. (La) | 29,8 | $29,4 \pm 0,8$ | $29,7 \pm 0,7$ | $28,6 \pm 0,8$ |
| % mass. (O) | 27,5 | $27,7 \pm 0,2$ | $27,3 \pm 0,1$ | $27,3 \pm 0,2$ |
| Cat. / P | 1,00 | $1,00 \pm 0,04$ | $0,99 \pm 0,05$ | $1,00 \pm 0,03$ |
| Identification (*) | $\text{La}_{0,49}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,11}\text{PO}_4$ $\text{La}_{0,49}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ $\text{La}_{0,48}\text{Ca}_{0,26}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,11}\text{PO}_4$ | | | |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent de compenser les charges et d'assurer l'électroneutralité des échantillons.

IV.2.2.3. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie μ -Raman

Des spectres μ -Raman ont été enregistrés sur la surface d'échantillons frittés de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ altérés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M et de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ altérés à 90°C dans HNO_3 1 M. L'attribution des diverses bandes de vibration n'a révélé aucune différence entre les échantillons sains et lixiviés laissant supposer l'absence de phase secondaire distincte de la brabantite initiale à la surface de l'échantillon, ce qui apparaît en bon accord avec les résultats précédents. Les spectres relatifs à cette étude sont présentés en Annexe A.6.

IV.2.2.4. Caractérisation des phases néoformées par DRX

Des diagrammes DRX ont été enregistrés en mode rasant sur les solutions solides de monazite / brabantite. Tous ces diagrammes étant identiques quelles que soient les conditions de lixiviation, seuls ceux enregistrés sur les échantillons frittés de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ et de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M sont présentés sur la Figure IV.26.

Comme cela était attendu d'après les expériences précédentes, toutes les raies DRX relevées sur ces échantillons ont été attribuées à la solution solide de monazite / brabantite initiale [17,18].

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

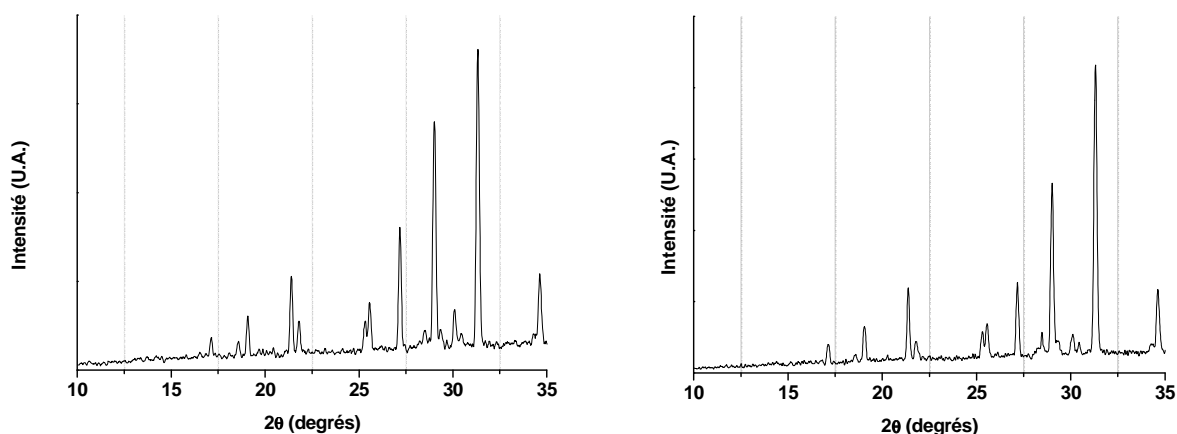


Figure IV.26. Diagrammes DRX enregistrés en mode rasant sur des échantillons de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.4}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4$ et de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Th}_{0.15}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M.

IV.2.2.5. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS des échantillons de $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.25}\text{U}_{0.25}\text{PO}_4$ révèle peu de modification des bandes associées au thorium ($\text{Th}4f_{7/2}$). En revanche, celle correspondant à l'uranium sont décalées (passant de 381,0 eV et 382,6 eV à 381,8 et 383,6 eV). Les bandes localisées à 381 eV ont été attribuées à l'uranium (IV) et celles relevées à 381,8 eV et 383,6 eV à l'uranium (VI). A la lueur de ces résultats, seule cette méthode a permis de démontrer l'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI) lors de la dissolution des échantillons ce qui a déjà été souligné dans le cas des solutions solides de monazite / brabantite.

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Tableau IV.21. Energies de liaison des orbitales P2p, O1s, Th4f_{7/2} et U4f_{7/2} des solutions solides de monazite / brabantite à base de thorium et/ou d'uranium saines et lixiviées dans HNO₃ 10⁻¹M à 90°C (toutes les énergies de liaisons sont fournies avec une incertitude de ±0,3 eV).

| | Energies de liaison (eV) | | | |
|--|--------------------------|-------|---------------------|--------------------|
| | P2p | O1s | Th4f _{7/2} | U4f _{7/2} |
| Brabantite-(Th,U) saine | 133,5 | 531,3 | 335,8 | 381,0 |
| | | 532,1 | | 382,6 |
| Brabantite-(Th,U) lixiviée | 133,9 | 531,6 | 336,1 | 381,8 |
| | | 532,5 | | 383,6 |
| Monazite brabantite-(Th,U) | 133,8 | 530,8 | 335,7 | 380,9 |
| | | 531,7 | | 382,6 |
| Monazite brabantite-(Th,U) lixivée | 133,3 | 531,4 | 335,9 | 381,5 |
| | | | | 383 |
| PHPTH | 133,7 | 531,5 | 334,0 | |
| | | 532,6 | 335,0 | |
| Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄ , ½ H₂O | 134,3 | 530,3 | 334,9 | |
| | | 531,7 | 336,5 | |
| | | 532,5 | 337,6 | |

IV. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sous - saturation

Comme cela a été reporté dans le cas des échantillons de solutions solides de monazite / brabantite ne contenant que du thorium, l'étude développée sur les échantillons contenant simultanément du thorium et de l'uranium a révélé la précipitation de phases néoformées.

Il est apparu que la dissolution intervient préférentiellement au niveau des joints de grains, comme cela a été démontré pour les échantillons de britholites et de β -PDTU, ces domaines constituant des zones de faiblesse du matériau. Une phase gélatineuse est aussi mise en évidence lors de l'altération des solides. Toutefois, sa faible quantité associée à la petite taille des plages analysables n'ont pas permis de procéder à une caractérisation poussée de cette phase.

Pour des durées de lixiviation plus importantes, la formation d'une phase cristallisée est observée. Sa morphologie rappelle celle de la rhabdophane tandis que sa composition est identique à celle du solide initial. Même s'il est fort probable qu'il s'agisse d'une phase de formulation $La_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_yPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$, les analyses par DRX ou par spectroscopie μ -Raman n'ont pas permis d'identifier cette phase avec certitude.

Une étude similaire a été réalisée sur des échantillons densifiés de monazite ($Ln^{III}PO_4$) et les observations par MEB (Tableau IV.27) ont permis de mettre en évidence la précipitation d'une phase néoformée présentant la morphologie de la rhabdophane, résultat en bon accord avec ceux obtenus lors de la dissolution d'échantillons de britholites et d'échantillons composites β -PDT / monazite [1].

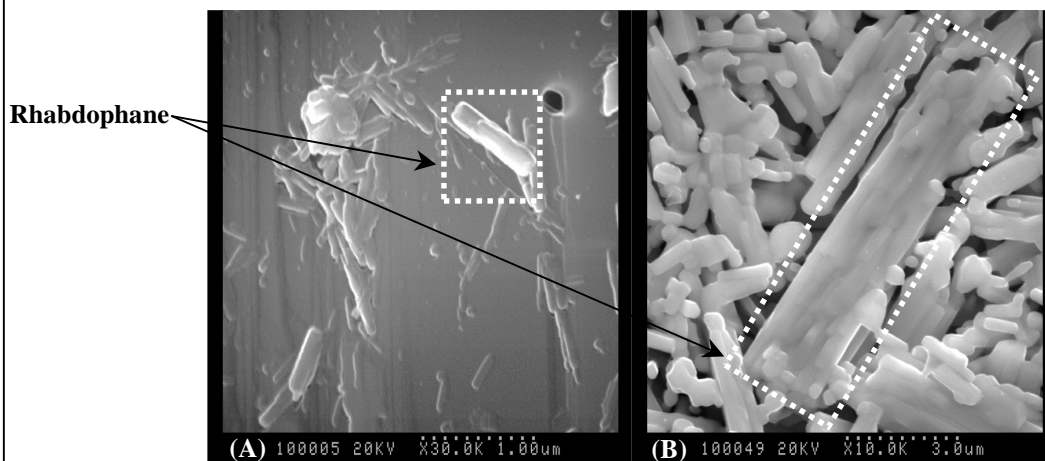


Figure IV.27. Observations par MEB d'échantillons frittés de $NdPO_4$ (A) et de $Gd_{0.9}Eu_{0.1}PO_4$ (B) lixiviés respectivement pendant 6 mois et 2 ans à 90°C dans HNO_3 $10^{-1}M$.

Références bibliographiques

- [1] N. Clavier, E. du Fou de Kerdaniel, N. Dacheux, P. Le Coustumer, R. Drot, J. Ravaux, E. Simoni, *J. Nucl. Mater.*, 349, 304, **2006**
- [2] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**
- [3] R. Sheikholeslami, H.W.K. Ong, *Desalination*, 157, 217, **2003**
- [4] L.G. Sillén, dans : « *Stability constants of metal-ion complexes* », Special publication n°17, The Chemical Society, Eds. Burlington House (London), **1964**.
- [5] B. Fourest, G. Lagarde, J. Perrone, V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, *New J. Chem.*, 23, 645, **1999**.
- [6] E.N Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, C.K. Loong, L.A. Boatner, *Optic. Mater.*, 29, 224, **2006**
- [7] L. Benarafa, L. Rghioui, R. Nejjar, M. Saidi Idrissi, M. Knidiri, A. Lorriaux, F. Wallart, *Spectr. Chem. Act.*, 61, 419, **2004**
- [8] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, *Vib. Spectrosc.*, 25, 81, **2001**
- [9] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assolant, G. Leroy, *J. Solid. St. Chem.*, 177, 1312, **2004**
- [10] C. Chaïrat, E. H. Oelkers, J. Schott, J. E. Lartigue, *J. Nucl. Mater.*, 354, 14, **2006**
- [11] Site internet www.lasurface.com
- [12] Kim N. Dalby, H. Wayne Nesbitt, Valentina P. Zakaznova-Herzog, Penelope L. King, *Geochim. et Cosmochim. Act.*, 71, 4297, **2007**
- [13] I. Grenthe, dans : “ *Chemical Thermodynamics of Uranium* ”, Eds. H. Wanner & I. Forest, OCDE, North Holland, **1992**.
- [14] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, dans *Chemical thermodynamics of uranium*, Eds. H. Wanner, I. Forest, Elsevier Amsterdam, **1992**.
- [15] O. Terra dans : “ *Incorporation d’actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées : britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium (β -PDT)* ”, Thèse de l’Université Paris Sud-11, IPNO-T-05-03, **2005**
- [16] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, M. Querton, *Solid. St. Sci*, 9, 619, **2007**
- [17] J. M. Montel, J.L. Devidal, D. Avignant, *Chem. Geol.*, 191, 89, **2002**
- [18] R. Podor, M. Cuney, C. Ngyen Trung, *Am. Miner.*, 1261, **1995**
- [19] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Querton, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 40, 2225, **2005**

Les expériences menées dans le cadre de l'approche par sous – saturation ont démontré la formation de plusieurs phases précipitant à la surface d'échantillons altérés de britholites ou de solutions solides de monazite / brabantite. Plus particulièrement, le phosphate de néodyme, de calcium, de thorium et d'uranium de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$, la silice hydratée, l'hydroxophosphate de thorium et le Phosphate HydrogénoPhosphate de Thorium (PHPTH) ont été identifiés lors de la dissolution de britholites – Th, de britholites – (Th,U) ou de brabantites – Th. Une autre phase de morphologie similaire à la rhabdophane a aussi été observée lors de la dissolution des solutions solides de monazite / brabantite. Il est apparu que cette phase présentait la même composition que le solide initial. Cependant, les analyses μ -Raman et DRX n'ont pas permis d'en déterminer la structure, la phase n'ayant pas précipité en quantité suffisante.

Afin d'appréhender de manière plus poussée la stabilité à “long terme” des phases néoformées, une approche par sur – saturation a été entreprise. L'essentiel des résultats est présenté dans le chapitre ci-dessous.

V.1. Description du protocole expérimental

V.1.1. Préparation d'échantillons de formulation générale $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, n H_2O$

Une méthode de préparation en conditions hydrothermales a été retenue pour mener à bien la synthèse des échantillons de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$ et d'en suivre l'évolution [1]. Pour cela, les cations introduits en milieu acide (chlorhydrique ou nitrique) ont été mélangés à de l'acide phosphorique dans les conditions stœchiométriques au sein d'un conteneur en téflon. De manière à assurer la précipitation quantitative des cations, un excès de 2 % d'acide phosphorique est introduit au sein du mélange. Après fermeture hermétique du conteneur, celui-ci est porté sur bain de sable à différentes températures (90 – 120 – 150°C) pour des durées variables (de quelques heures à plusieurs mois). Les solides obtenus sont ensuite séparés de la phase aqueuse par centrifugation, lavés plusieurs fois avec de l'eau puis séchés à l'étuve à 90°C.

V.1.2. Etude de la stabilité des solides de formulation générale $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, n H_2O$

De manière à mener à bien cette étude, des prélèvements de phase précipitée sont réalisés à intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la composition et de la structure des solides au moyen de diverses techniques analytiques et spectroscopiques (MEB, MASE, spectroscopie μ -Raman et DRX). L'étude a d'abord porté sur les solides de formulation $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, n H_2O$, ces phases étant rapidement formées lors de la dissolution des britholites, puis a été étendue à d'autres phosphate d'ions terre rare.

V.2. Caractérisation d'échantillons de formulation $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, n H_2O$

L'incorporation de thorium a été tentée pour plusieurs taux d'incorporation. Pour tous les échantillons préparés, un gel est initialement formé. Cette étape est ensuite suivie par la précipitation du solide cristallisé (typiquement après 30 minutes à 12 heures selon le taux d'incorporation en thorium considéré et la température de précipitation).

V.2.1. Caractérisation des échantillons de $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$ par MEB et MASE

L'étude a d'abord porté sur un composé de formulation générale $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, n H_2O$ précipité à 90°C ou à 150°C. La comparaison directe des observations par MEB entreprises sur ces deux échantillons (Figure V.1) a montré de nettes différences entre les solides préparés. Deux phases sont observées (Figure V.1A) lors des expériences menées à 90°C. La première consiste en des amas de petits grains de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cette morphologie “mal définie” pourrait traduire la transformation de la phase gélatineuse en phase cristalline. La seconde phase se présente sous forme de fines aiguilles d'environ 3 µm de longueur et n'excédant pas quelques centaines de nanomètres de largeur ce qui rappelle la morphologie de la rhabdophane (bâtonnets) [1] et celle de la phase néoformée observée à la surface des échantillons de britholites – Th altérés.

Les observations réalisées par MEB sur l'échantillon précipité à 150°C (Figure V.1B) semblent traduire l'existence d'une seule phase. Celle-ci se présente sous la forme d'une accréition de petits grains d'environ 1 µm de longueur et de quelques centaines de nanomètres de largeur.

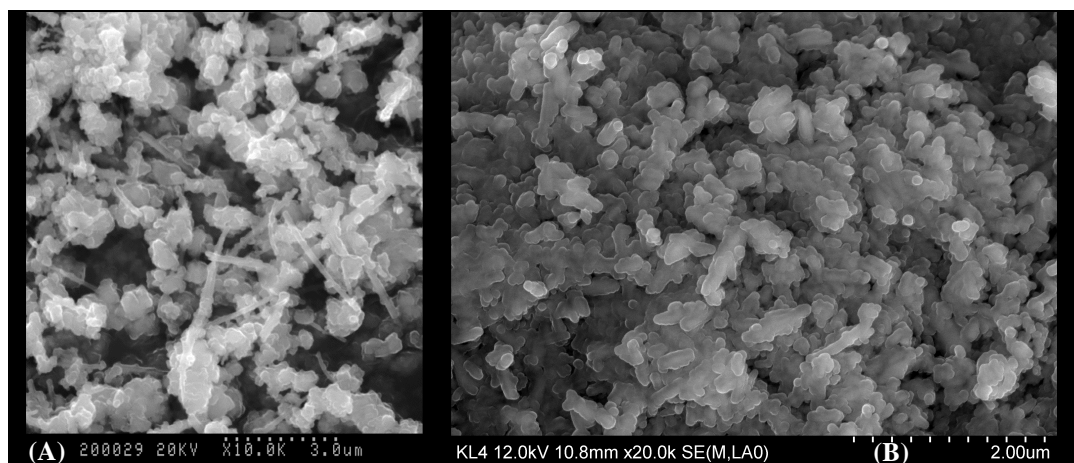


Figure V.1. Observations réalisées par MEB sur des échantillons de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, n H_2O$ précipités à 90°C (A) et à 150°C (B).

La composition chimique de ces phases a été suivie par MASE pour les deux températures étudiées (Tableau V.1). Les pourcentages massiques obtenus pour l'échantillon

précipité à 150°C paraissent en très bon accord avec ceux escomptés. De plus, le rapport molaire Cat. / P est voisin de l'unité ($1,02 \pm 0,15$).

De légères différences sont relevées pour l'échantillon précipité à 90°C. En effet, les légers défauts en calcium et en thorium sont corrélés à un excès en néodyme tandis que le rapport molaire Cat. / P demeure toujours voisin de l'unité. Cette observation tend à montrer que l'incorporation du calcium et du thorium n'est pas quantitative après 24 heures de précipitation à 90°C. Dans ces conditions, une température de 150°C semble "adéquate" pour suivre la formation d'échantillons monophasés de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, n H_2O$.

Tableau V.1. Résultats obtenus par MASE sur des échantillons de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, n H_2O$ préparés par précipitation à 90°C et à 150°C.

| <i>Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄</i> | | | |
|---|--------------|--|--|
| | <i>Calc.</i> | <i>T = 90°C</i> | <i>T = 150°C</i> |
| % mass. (P) | 12,6 | $12,7 \pm 0,5$ | $12,4 \pm 1,6$ |
| % mass. (Ca) | 1,6 | $1,3 \pm 0,4$ | $1,4 \pm 0,5$ |
| % mass. (Nd) | 46,7 | $49,3 \pm 1,5$ | $46,3 \pm 1,9$ |
| % mass. (Th) | 9,4 | $6,8 \pm 1,0$ | $10,2 \pm 0,7$ |
| % mass. (O) | 29,2 | $26,0 \pm 1,0$ | $27,7 \pm 2,4$ |
| Cat. / P | 1 | $0,98 \pm 0,13$ | $1,02 \pm 0,15$ |
| (Ca + Th) / Nd | 0,25 | $0,18 \pm 0,03$ | $0,25 \pm 0,04$ |
| Identification (*) | | <i>Nd_{0,84}Ca_{0,08}Th_{0,07}PO₄, n H₂O</i> | <i>Nd_{0,81}Ca_{0,09}Th_{0,11}PO₄, n H₂O</i> |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

V.2.2. Caractérisation des échantillons de $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$ par spectroscopie μ -Raman

La comparaison du spectre μ -Raman de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ précipité à 150°C, (Figure V.2) avec ceux enregistrés pour la rhabdophane $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ et la monazite $NdPO_4$ [2-4] a permis de proposer une attribution pour les bandes de vibration observées sur le spectre (Tableau V.2). Celle-ci laisse apparaître de fortes similitudes entre les spectres de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ et de $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ ce qui tend à montrer que la phase précipitée cristallise sous forme de rhabdophane.

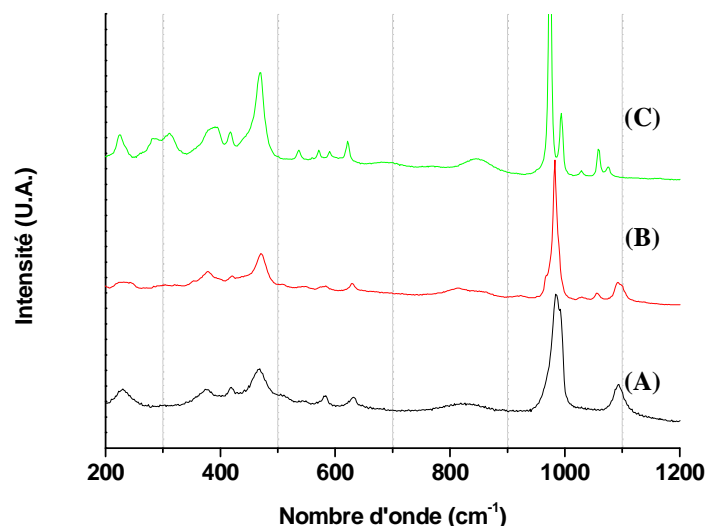


Figure V.2. Spectres μ -Raman enregistrés sur des échantillons de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ précipité à 150°C (A), de $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ (B) et de $NdPO_4$ (C).

Tableau V.2. Attribution des bandes de vibration relevées sur les spectres μ -Raman de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ précipité à 150°C par rapport à celles relevées pour $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ et $NdPO_4$.

| $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ | | | $NdPO_4$ | $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ | Attribution |
|--------------------------------|-----|-----|----------|----------------------------|-----------------------|
| M | R | | | | |
| 230 | X | X | 234 | 233 | $\nu (M - O)$ |
| 374 | | X | 388 | 378 | |
| 420 | X | X | 416 | 419 | |
| 469 | X | X | 469 | 470 | $\delta_s (P - O)$ |
| 510 | | X | --- | 509 | |
| 543 | | X | 537 | 543 | |
| --- | --- | --- | 571 | --- | $\delta_{as} (P - O)$ |
| 584 | X | X | 589 | 582 | |
| 632 | | X | 622 | 629 | |
| 985 | X | | 973 | 982 | $\nu_s (P - O)$ |
| --- | --- | --- | 994 | --- | $\nu_{as} (P - O)$ |
| --- | --- | --- | 1059 | 1057 | |
| 1094 | | X | 1074 | 1092 | |

M : Monazite - R : Rhabdophane

V.2.3. Caractérisation des échantillons de $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$ par DRX

La comparaison des diagrammes DRX enregistrés sur les échantillons précipités à 90°C et à 150°C (Figure V.3) avec ceux enregistrés pour la rhabdophane $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$

confirme la seule présence des raies DRX associées à la rhabdophane [1], excluant la présence de phases secondaires. De manière à vérifier l'incorporation quantitative du thorium et du calcium au sein de la solution solide de monazite / brabantite, des affinements de paramètres de maille ont été réalisés (Tableau V.3).

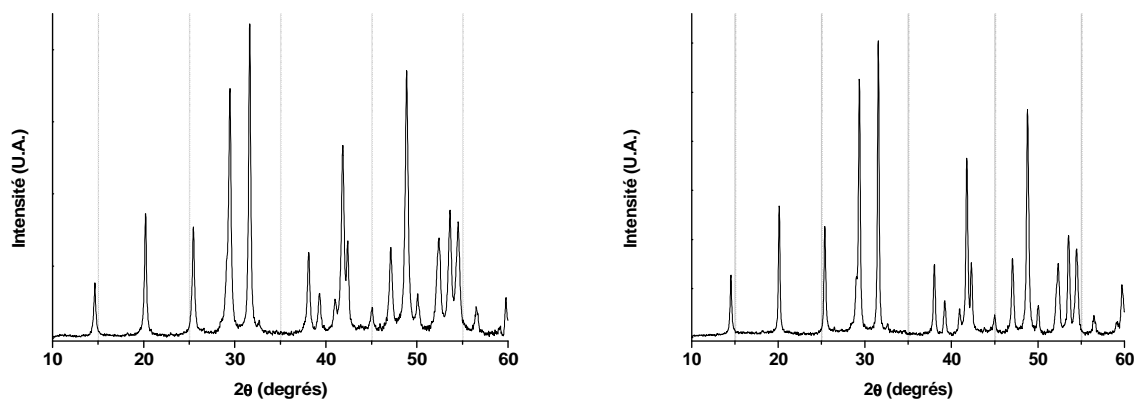


Figure V.3. Diagrammes DRX enregistrés sur des précipités de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ obtenus à 90°C (A) et à 150°C (B).

Tableau V.3. Résultats d'affinement des paramètres de maille obtenus pour les échantillons de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ préparés à 90°C et à 150°C.

| $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | $FWHM$ (°) |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------|
| $T = 90^\circ C$ | 7,017 (1) | 7,017 (1) | 6,407 (1) | 273,2 (1) | $0,24 \pm 0,02$ |
| $T = 150^\circ C$ | 7,010 (1) | 7,010 (1) | 6,403 (1) | 272,5 (2) | $0,20 \pm 0,03$ |

Une faible différence est relevée entre les échantillons précipités à 90°C et à 150°C, les paramètres de maille étant légèrement plus faibles celui préparé à 150°C. Ce résultat est à corréler à la différence d'incorporation du thorium et du calcium (plus importante à 150°C). En effet, l'incorporation simultanée du calcium et du thorium en substitution du néodyme conduit à une diminution du rayon cationique moyen, ce qui doit se traduire par une diminution des paramètres de maille. De plus, l'examen des largeurs de raies à mi-hauteur révèle une meilleure cristallisation de l'échantillon traité à 150°C ($FWHM = 0,20 \pm 0,03$ à 150°C contre $0,24 \pm 0,02$ à 90°C). En outre, le report des données expérimentales montre que le volume de maille obtenu pour $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ est cohérent avec ceux reportés dans la littérature pour de nombreux phosphate d'ions terre rare cristallisant avec la structure de la rhabdophane (Figure V.4) [1]. Dans ces conditions, le précipité a été identifié à $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ puisque ces solides sont hémihydratés si l'on s'en réfère aux résultats reportés dans la littérature [5].

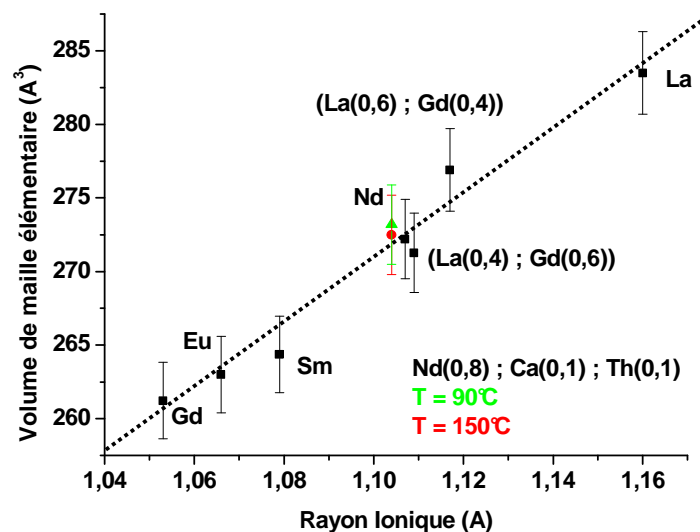


Figure V.4. Variation du volume de maille de divers phosphates d'ions terre rare (rhabdophane) et des échantillons de $Nd_{0.8}Ca_{0.1}Th_{0.1}PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ précipités à 90°C et à 150°C.

V.3. Préparation et caractérisation d'un échantillon de formulation $Nd_{0.6}Ca_{0.2}Th_{0.2}PO_4.nH_2O$

V.3.1. Résultats obtenus par MASE

La préparation de ce solide a suivi le même protocole que celui précédemment détaillé pour $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Th}_{0.1}\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Des résultats obtenus par MASE pour un échantillon de formulation escomptée $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Th}_{0,2}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Tableau V.4) ont révélé des pourcentages massiques nettement inférieurs à ceux attendus ce qui tend à montrer une incorporation partielle du calcium et du thorium au sein du précipité. Toutefois, l'échantillon paraît monophasé et le rapport molaire Cat. / P est voisin de l'unité (0,95) ce qui confirme qu'il s'agit d'un solide de formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Tableau V.4. Résultats obtenus par MASE pour un échantillon de $Nd_{0,6}Ca_{0,2}Th_{0,2}PO_4$ précipité à 150°C.

| | Calc. | $T = 150^\circ C$ |
|---------------------------|-------|---|
| % mass. (P) | 12,7 | $13,1 \pm 0,1$ |
| % mass. (Ca) | 3,3 | $2,2 \pm 0,1$ |
| % mass. (Nd) | 35,3 | $42,6 \pm 0,4$ |
| % mass. (Th) | 19,0 | $11,7 \pm 0,5$ |
| % mass. (O) | 29,4 | $26,5 \pm 0,1$ |
| Cat. / P | 1 | $0,95 \pm 0,02$ |
| Identification (*) | | $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$ |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

V.3.2. Caractérisation de l'échantillon de $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$ par DRX

Sur le diagramme DRX de l'échantillon de composition précisée par MASE, $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$ (Figure V.5), seules les raies DRX associées à la rhabdophane sont observées. Les paramètres de maille affinés (Tableau V.5) montrent une bonne adéquation avec ceux reportés pour $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$ et confirment l'incorporation partielle du calcium et du thorium au sein du précipité (Figure V.6) déjà relevée par MASE.

Tableau V.5. Résultats d'affinement de paramètres obtenus pour $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$ précipité à 150°C pendant 1 heure.

| $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$ | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|
| $T = 150^\circ C$ | 7,011 (2) | 7,011 (2) | 6,405 (2) | 272,7 (2) |

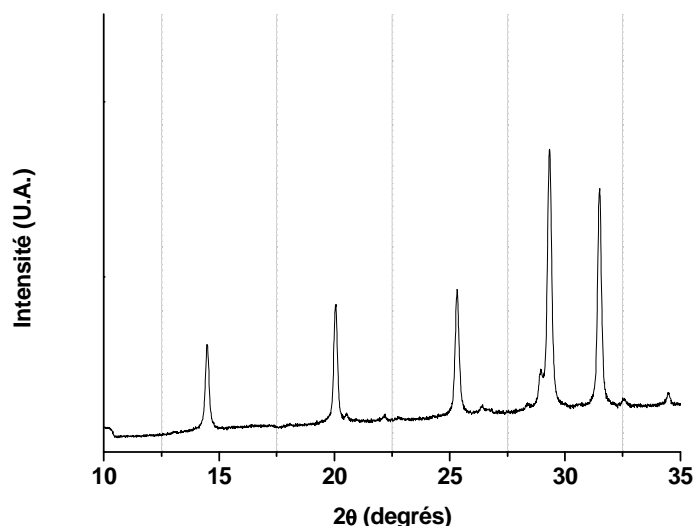


Figure V.5. Diagramme DRX enregistré pour un échantillon de $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$ précipité à $150^\circ C$ pendant 1 heure.

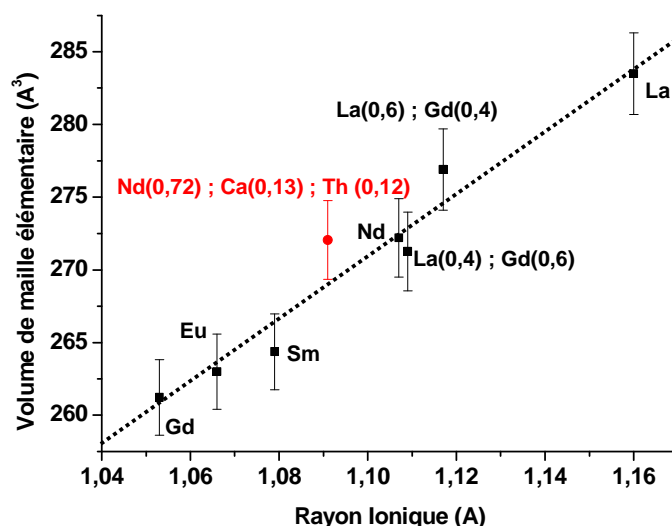


Figure V.6. Variation du volume de maille de différents phosphates d'ions terre rare $LnPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ (rhabdophane) ainsi que de $Nd_{0,6}Ca_{0,2}Th_{0,2}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$ précipité à $150^\circ C$ pendant 1 heure.

Les résultats obtenus par MASE et DRX montrent qu'un taux d'incorporation massique limite en thorium ne doit pas être dépassé pour obtenir des solides de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ cristallisant dans la structure de la rhabdophane. Dans les conditions expérimentales retenues au cours de ce travail, ce taux ne doit pas excéder 11,7 % en masse de thorium. Ce phénomène est probablement dû au rayon ionique moyen des cations au sein du solide. En effet, d'après certains travaux présentés dans la littérature, différentes structures (monazite, rhabdophane ou xénotime) sont observées pour les phosphates d'ions terre rare, la structure du composé final dépendant du rayon ionique moyen [6].

Préalablement à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases néoformées, la préparation d'échantillons de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ a été réalisée en utilisant des conditions hydrothermales. Les spectres μ -Raman et les diagrammes DRX ont montré que les solides précipités cristallisent dans la structure de la rhabdophane. Parmi les diverses conditions expérimentales étudiées, une température de 150°C s'est révélée la mieux adaptée pour obtenir les solides de structure et composition désirées. Les expériences par MASE ont montré que la préparation de tels solides était possible pour des taux d'incorporation en thorium n'excédant pas 11,7 % en masse.

V.4. Stabilité thermodynamique des solides de formulation $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$

Le solide précipité en conditions de sur-saturation étant identifié, il est apparu important d'en étudier la stabilité. La température jouant un rôle primordial dans l'incorporation du thorium et du calcium au sein de la structure rhabdophane, cette étude a été réalisée à une température de 150°C. Une fois le mélange porté sur banc de sable, des aliquotes de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ et de $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ ont été prélevées à intervalles réguliers, séchées puis analysées par MASE et DRX.

V.4.1. Stabilité thermodynamique de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$

V.4.1.1. Résultats obtenus par MASE et par DRX

L'évolution de la composition du précipité de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ a été suivie par MASE (Tableau V.6).

Tableau V.6. Résultats obtenus par MASE lors de l'étude de l'évolution de la composition de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$.

| | % m. P | % m. Ca | % m. Nd | % m. Th | % m. O | Cat. / P |
|---|------------|------------------|-------------------|-------------------|------------|-------------|
| <i>Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄ Calc.</i> | 12,6 | 1,6 | 46,7 | 9,4 | 27,0 | 1,00 |
| 1 jour | 12,4 ± 1,6 | 1,4 ± 0,5 | 46,3 ± 1,9 | 10,2 ± 0,7 | 25,7 ± 2,4 | 1,01 ± 0,15 |
| 2 jours | 12,7 ± 0,3 | 1,6 ± 0,3 | 45,4 ± 1,6 | 10,4 ± 1,5 | 25,9 ± 0,7 | 1,00 ± 0,10 |
| 6 jours | 12,5 ± 1,0 | 1,7 ± 0,4 | 46,2 ± 3,4 | 9,8 ± 1,6 | 25,8 ± 2,1 | 0,98 ± 0,10 |
| 27 jours | 12,4 ± 0,8 | 1,5 ± 0,3 | 49,2 ± 4,0 | 7,2 ± 1,5 | 25,7 ± 1,5 | 1,01 ± 0,14 |
| <i>NdPO₄ calc.</i> | 12,5 | --- | 57,8 | --- | 25,7 | 1,00 |
| 2 mois | 12,9 ± 0,8 | 1,2 ± 0,2 | 49,5 ± 4,1 | 6,1 ± 1,7 | 26,2 ± 1,6 | 0,96 ± 0,15 |
| | 12,4 ± 0,7 | 0,1 ± 0,1 | 2,0 ± 1,6 | 60,9 ± 1,2 | 24,7 ± 0,8 | 0,67 ± 0,15 |
| <i>PHPTH calc.</i> | 12,1 | 0 | 0 | 60,4 | 25,0 | 0,67 |

Après 1 à 6 jours de traitement, les pourcentages massiques sont voisins de ceux qui étaient attendus en considérant la formule chimique de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4, \frac{1}{2} H_2O$. En revanche, au-delà de 6 jours, un enrichissement en néodyme accompagné d'un appauvrissement en calcium et en thorium est observé : Nd : 51,2 % mass. (48,5 % mass. Calc.) - Th : 7,5 % mass. (9,8 % mass. Calc.) - Ca : 1,6 % mass. (1,7 % mass. Calc.). Cependant, une seule phase dont le rapport molaire Cat. / P est voisin de l'unité est observée sur cette période.

Si l'on prolonge la durée du traitement thermique, deux phases distinctes sont identifiées. Après 2 mois de traitement thermique, la première apparaît enrichie en néodyme (51,6 % m.) et appauvrie en calcium et thorium (respectivement 1,2 % m. et 6,4 % m.). Le rapport molaire Cat. / P est voisin de l'unité (0,96). Il s'agit donc d'un phosphate de néodyme, de calcium et de thorium. La seconde est enrichie en thorium, exempte de calcium et présente un pourcentage massique en néodyme très faible (voisin de 2 % en masse). Le rapport molaire Th / P associé s'établit à 0,67 ($\approx 2/3$). Cette phase peut donc être identifiée sans ambiguïté au Phosphate HydrogénéPhosphate de Thorium Hydraté (PHPTH) sur la base des résultats reportés dans la littérature [7]. L'évolution des solides de formulation $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ se caractérise donc par une ségrégation progressive entre le néodyme, le calcium et le thorium. Cela se traduit par la formation d'une part, de $NdPO_4, \frac{1}{2} H_2O$ et, d'autre part, de PHPTH. La présence de calcium n'ayant pas été détectée lors des analyses par MASE, il est probable que ce dernier demeure au sein de la solution. Sa précipitation ultérieure sous forme d'apatite ou d'hydrogénophosphate de calcium devrait probablement être observée lors de l'atteinte des conditions de saturation pour un avancement plus important.

Simultanément à cette étude, l'évolution des diagrammes DRX a révélé l'existence d'une phase unique (Figure V.7) présentant toutes les raies DRX de la rhabdophane entre 1 et

27 jours de précipitation. En revanche, après 2 mois de traitement thermique, plusieurs raies DRX supplémentaires sont observées. La principale, localisée à $2\theta = 16,45^\circ$, est caractéristique du PHPTH. Dans ces conditions l'évolution de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ peut être décrite par la réaction suivante :

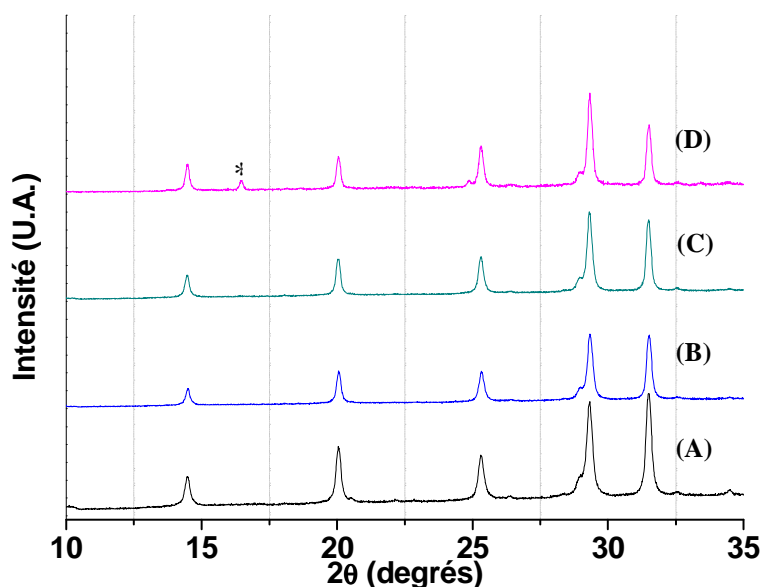
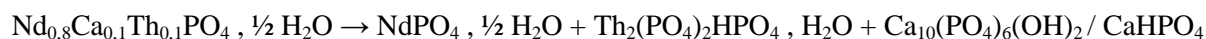


Figure V.7. Diagrammes DRX enregistrés pour des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ précipités à 150°C pendant 1 jour (A), 6 jours (B), 27 jours (C), 2 mois (D). Raie caractéristique du PHPTH (*).

Les affinements des paramètres de maille réalisés pour différentes durées de traitement thermique sont reportés dans le Tableau V.7. La constance de ces paramètres quelle que soit la durée de traitement thermique indique que l'enrichissement en néodyme au sein de la phase rhabdophane n'est pas suffisant pour induire une nette augmentation des paramètres de maille. En revanche, la diminution de la largeur à mi-hauteur témoigne d'une augmentation de la cristallinité du solide avec la durée de précipitation. La phase $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ étant stable à 150°C , cette amélioration de la cristallinité observée dès 2 mois de précipitation pourrait être associée à l'enrichissement en néodyme relevé au sein du précipité.

Tableau V.7. Résultats d'affinement des paramètres de maille pour des échantillons de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ précipités à 150°C pendant 1, 6, 27 jours et 2 mois.

| $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | $FWHM$ (°) |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------|
| 1 jour | 7,012 (2) | 7,012 (2) | 6,401 (2) | 272,6 (2) | $0,22 \pm 0,01$ |
| 6 jours | 7,008 (1) | 7,008 (1) | 6,399 (2) | 272,2 (2) | $0,20 \pm 0,02$ |
| 27 jours | 7,011 (2) | 7,011 (2) | 6,398 (2) | 272,4 (3) | $0,20 \pm 0,01$ |
| 2 mois | 7,009 (2) | 7,009 (2) | 6,392 (3) | 271,9 (3) | $0,18 \pm 0,02$ |

V.4.2. Stabilité thermodynamique de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

De manière identique, l'évolution de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ a été suivie par DRX à travers l'enregistrement de diagrammes DRX pour deux durées de précipitation égales à 45 minutes et à 24 heures (Figure V.8).

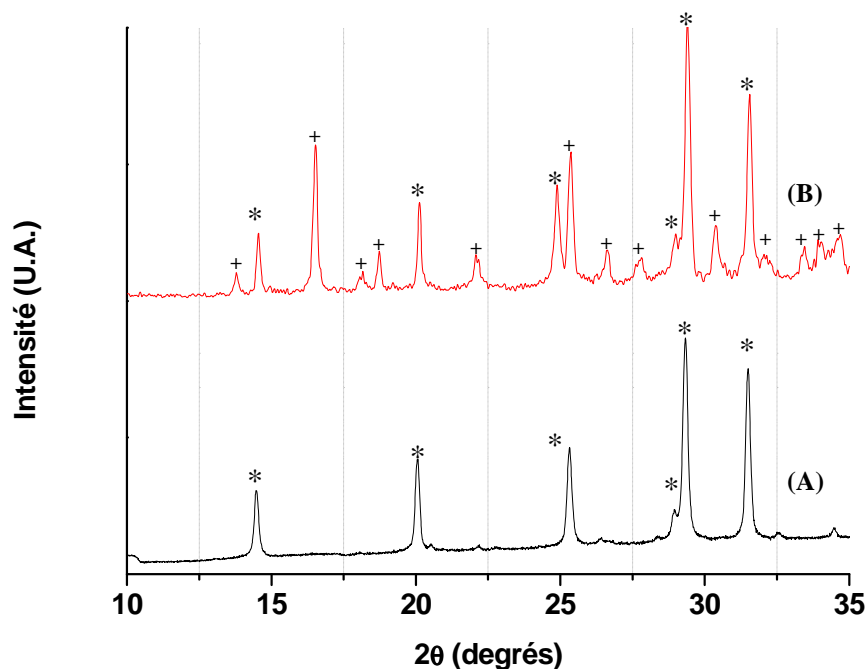
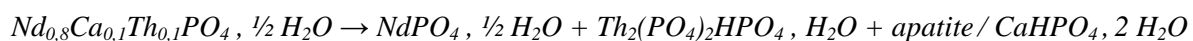


Figure V.8. Diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons de $\text{Nd}_{0,72}\text{Ca}_{0,13}\text{Th}_{0,12}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ préparés après 45 minutes (A) et 24 heures (B) de précipitation. Raies DRX caractéristiques de la rhabdophane (*) et du PHPTH (+).

Seules les raies DRX de la rhabdophane sont observées sur le diagramme DRX de l'échantillon préparé après 45 minutes de précipitation. Entre 45 minutes et 24 heures, les raies DRX associées au PHPTH sont observées, ce qui apparaît en bon accord avec les résultats reportés lors de la préparation de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ au-delà de 27 jours de traitement. La comparaison avec les données reportées dans la littérature a montré que la seconde phase est identifiable à du PHPTH, comme cela a été observé après 2 mois de traitement dans le cas de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

L'évolution de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ et de $Nd_{0,72}Ca_{0,13}Th_{0,12}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ a montré que selon le rayon ionique et la durée de précipitation, la ségrégation du néodyme, du calcium et du thorium intervient à plus ou moins longue échéance conduisant à la précipitation du phosphate de néodyme $NdPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ (rhabdophane) et de PHPTH. En revanche, les diverses analyses mises en œuvre n'ont pas permis d'observer la phase au sein de laquelle précipite le calcium lorsque les conditions de saturation sont atteintes. Il est toutefois fort probable qu'il s'agisse d'un hydrogénophosphate de calcium ou d'apatite.

Dans de telles conditions, la phase $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ paraît métastable, rappelant alors la métastabilité de certaines rhabdophanes vis-à-vis des monazites comme cela a été reporté dans la littérature par Jonasson et al. [8]. Lors de notre étude, ce caractère métastable se traduit par la formation de $NdPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ et de PHPTH selon la réaction :



V.5. Préparation de solides de composition générale $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$

Une étude complémentaire a été réalisée en remplaçant le néodyme par des ions terre rare plus légers (La et Pr) ou plus lourds (Eu et Er). Le protocole expérimental est identique à ceux décrits précédemment tandis que la caractérisation des échantillons a été menée essentiellement par MASE ou DRX. La température et la durée de précipitation ont été respectivement fixées à 150°C et à 24 heures.

V.5.1 Résultats obtenus par MASE

Plusieurs échantillons de formulation escomptée $La_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$, $Pr_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$, $Eu_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ et $Er_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ ont été préparés. Les analyses par MASE (Tableaux V.8 et V.9) ont révélé que seul l'échantillon contenant du praséodyme est monphasé. Le rapport molaire Cat. / P étant voisin de 1 (0,97), il laisse supposer la formation de $Pr_{0,92}Ca_{0,04}Th_{0,04}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$. Cependant, un net enrichissement en praséodyme et un appauvrissement en thorium et en calcium est observé par rapport à la composition attendue.

Deux phases sont décelées pour les autres échantillons. Le rapport molaire associé à la première phase étant voisin de 1, ces phases correspondent à $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ (Ln = La, Eu et Er) et présentent des appauvrissements en calcium et thorium associés à un enrichissement en ion terre rare.

La seconde phase présente un enrichissement en thorium et un appauvrissement en ion terre rare par rapport à la première. Les rapports molaires Ca / Th et Cat. / P étant fluctuants et très différents de 1 cette phase correspond probablement à un mélange de deux phases. En

retranchant la contribution associée à la présence d'un phosphate d'ion terre rare, le rapport Th / P résiduel s'établit à 0,67, dans le cas de l'euprium et de l'erbium et 0,64 dans le cas du lanthane, rapport molaire caractéristique de celui du PHPTH [7]. Cette seconde phase pourrait donc correspondre à un mélange de phosphate d'ion terre rare et de PHPTH.

Tableau V.8. Résultats obtenus par MASE pour $La_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ et $Pr_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ précipités à 150°C pendant 24 heures.

| | Calc. | $La_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ | | Calc. | $Pr_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ | |
|--------------------|-------|---|------------|-------|---|--|
| % mass. (P) | 12,8 | 13,1 ± 0,3 | 13,5 ± 1,1 | 12,7 | 13,1 ± 0,6 | |
| % mass. (Ca) | 1,6 | 0,9 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 1,6 | 0,6 ± 0,1 | |
| % mass. (Ln) | 45,7 | 51,8 ± 3,6 | 42,3 ± 7,4 | 45,9 | 53,4 ± 3,6 | |
| % mass. (Th) | 9,5 | 3,6 ± 2,0 | 16,4 ± 1,5 | 9,5 | 2,6 ± 1,0 | |
| % mass. (O) | 26,3 | 26,7 ± 0,8 | 27,2 ± 2,5 | 26,2 | 26,5 ± 1,2 | |
| Cat. / P | 1 | 0,97 ± 0,18 | --- (**) | 1 | 0,97 ± 0,16 | |
| Identification (*) | | $La_{0,90}Ca_{0,05}Th_{0,04}PO_4$ | --- | | $Pr_{0,92}Ca_{0,04}Th_{0,03}PO_4$ | |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

(**) Rapports non significatifs pour le système biphasé PHPTH/ $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$

Tableau V.9. Résultats obtenus par MASE pour $Eu_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ et $Er_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ précipités à 150°C pendant 24 heures.

| | Calc. | $Eu_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ | | Calc. | $Er_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ | |
|--------------------|-------|---|------------|-------|---|------------|
| % mass. (P) | 12,2 | 12,7 ± 0,3 | 13,2 ± 0,5 | 11,6 | 11,7 ± 0,8 | 12,0 ± 1,0 |
| % mass. (Ca) | 1,5 | 0,6 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 1,5 | 0,5 ± 0,1 | 0,4 ± 0,1 |
| % mass. (Ln) | 47,9 | 57,5 ± 1,1 | 44,3 ± 1,3 | 50,1 | 55,8 ± 5,2 | 50,2 ± 5,0 |
| % mass. (Th) | 9,1 | 2,3 ± 0,5 | 17,6 ± 1,3 | 8,7 | 4,3 ± 2,0 | 13,0 ± 2,1 |
| % mass. (O) | 25,2 | 22,9 ± 0,4 | 24,3 ± 0,9 | 24,0 | 23,9 ± 1,6 | 24,6 ± 1,8 |
| Cat. / P | 1,0 | 0,98 ± 0,10 | --- (**) | 1 | 0,95 ± 0,19 | --- (**) |
| Identification (*) | | $Eu_{1,01}Ca_{0,04}Th_{0,02}PO_4$ | --- | | $Er_{0,89}Ca_{0,03}Th_{0,05}PO_4$ | --- |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

(**) Rapports non significatifs pour le système biphasé PHPTH/ $Ln_{1-2x}Ca_xTh_xPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$

V.5.2 Caractérisation des échantillons de $\text{Ln}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ par DRX

Les diagrammes DRX correspondant aux échantillons analysés par MASE sont reportés sur la Figure V.9.

Une seule phase est décelée pour l'échantillon contenant le praséodyme. Cette phase présente toutes les raies DRX caractéristiques de la rhabdophane ce qui a permis de l'identifier à $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Les diagrammes DRX des autres échantillons présentent des raies caractéristiques de plusieurs phases. En effet, outre les raies DRX de la rhabdophane, une raie de diffraction supplémentaire est observée vers $2\theta \approx 16,5^\circ$ est attribuable au PHPTH [7]. En plus des deux premières phases, l'analyse du composé à base erbium révèle la présence de la forme xénotime.

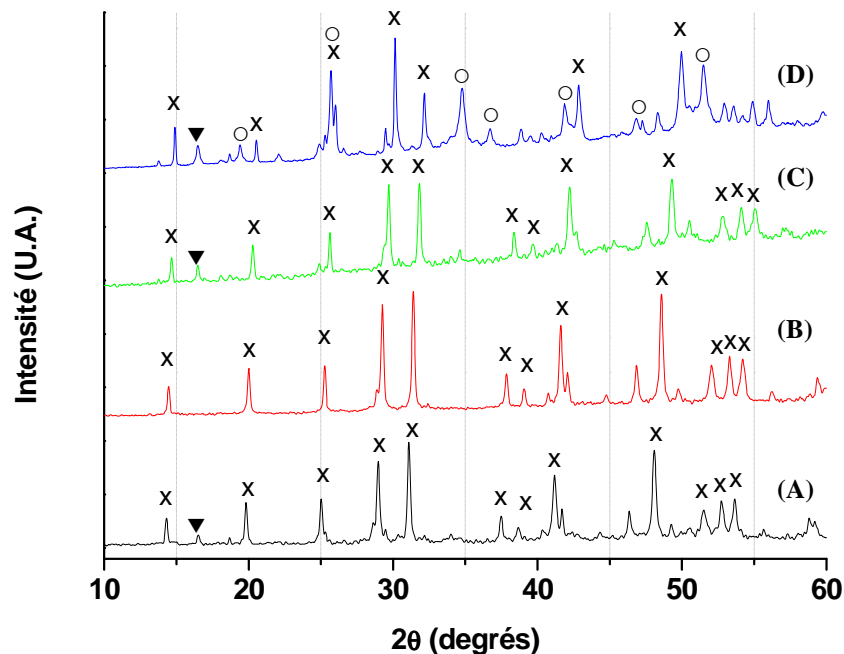


Figure V.9. Diagrammes DRX enregistrés sur des échantillons de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (A), de $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (B), de $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (C) et de $\text{Er}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (D) précipités à 150°C pendant 24 heures. Raies caractéristiques de la rhabdophane (x), du PHPTH (▼) et de la xénotime (○).

A l'instar des expériences réalisées sur $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, l'évolution du composé $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ a été suivie de manière à rendre compte d'une éventuelle ségrégation progressives des cations. Après mélange des cations et de l'acide phosphorique, le conteneur en téflon a été placé sur banc de sable pour une durée de 45 minutes, durée nécessaire à la précipitation du solide.

Des analyses par DRX ont révélé que les diagrammes enregistrés (Figure V.10) ne comprennent que les raies DRX caractéristiques de la rhabdophane après une durée de 45

minutes de précipitation ce qui confirme la précipitation d'un composé monophasé de structure rhabdophane. Cela apparaît en très bon accord avec les observations réalisées sur les composés contenant du néodyme. La ségrégation entre le lanthane, le calcium et le thorium intervient donc seulement dans un second temps.

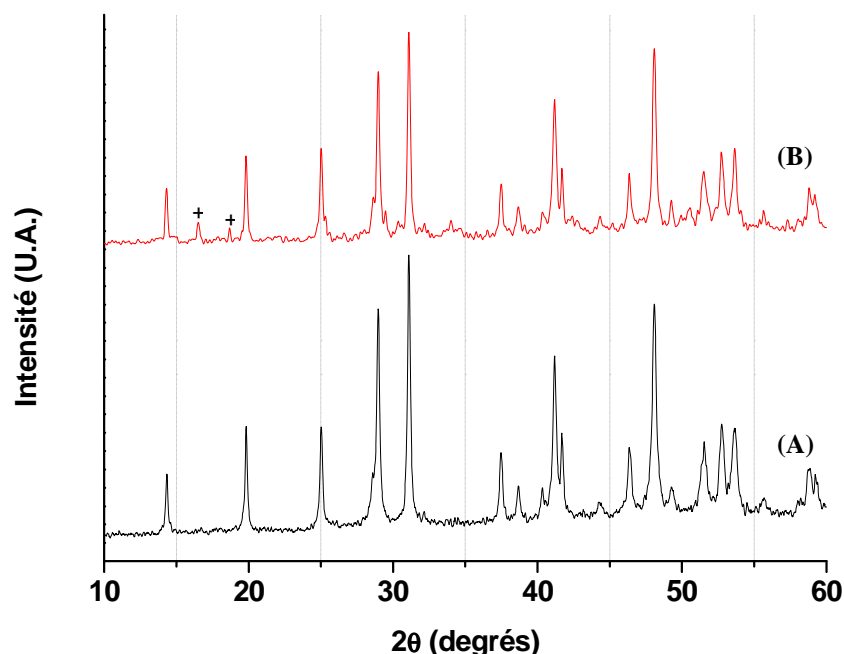


Figure V.10. Diagrammes DRX enregistrés sur des échantillons de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ après 45 minutes (A) et 24 heures (B) de précipitation. Raies DRX caractéristiques du PHPTH (+).

Les résultats de l'étude menée sur les différents phosphates de formulation $\text{Ln}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}$ et Er) apparaissent en bon accord avec les observations réalisées précédemment sur les échantillons contenant du néodyme. Il est apparu que, à l'exception du praséodyme, deux phases sont systématiquement obtenues. Un phosphate d'ions terre rare, de calcium et de thorium est précipité. Cette phase est enrichie en ion terre rare et appauvrie en thorium et en calcium. La seconde phase est identifiée à du PHPTH.

Les différentes techniques d'analyse physico-chimiques mises en œuvre ont aussi mis en évidence le caractère métastable de cette phase pour tous les ions terre rare considérés, résultat apparaissant en bon accord avec ceux reportés pour certaines rhabdophanes dans la littérature par Jonasson et al [8].

V.6. Proposition de mécanismes de dissolution pour les échantillons de britholite et de solutions solides de monazite / brabantite

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude ont permis de mettre en évidence plusieurs étapes lors de la dissolution des matériaux étudiés. La Figure V.11 dresse une représentation schématique des mécanismes de dissolution proposés pour les échantillons de britholite. La dissolution s'effectue en plusieurs étapes. Après mise en contact entre l'échantillon et la solution acide (①), une attaque préférentielle du lixiviat intervient au sein des joints de grains, zones de faiblesse des matériaux (②). Les éléments constitutifs du matériau sont alors relâchés au sein de la solution. S'en suit la précipitation d'une phase amorphe et gélatineuse (③) au sein de laquelle cristallisent plusieurs phases secondaires lorsque les conditions de saturation sont atteintes (④). La phase principale correspond à un solide de formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_{x-y}\text{U}_y(\text{PO}_4, \text{F}) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ cristallisant dans la structure de la rhabdophane. Cette phase s'est révélée métastable. Sa transformation progressive conduit à une ségrégation progressive des différents éléments constitutifs (⑤). Elle laisse alors place à la formation de PHPTH pour le thorium, $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane) pour le néodyme, et l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pour le calcium (⑥).

Si l'on s'en réfère aux résultats reportés dans la littérature, cet élément pourrait précipiter sous la forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pour des durées plus longues [9]. Même si une telle précipitation n'a pas été clairement mise en évidence au cours de ce travail, elle demeure fortement probable lors de la dissolution des échantillons de britholites contenant de l'uranium lorsque les conditions de saturation sont atteintes au sein du lixiviat.

V. Etude de la durabilité chimique des échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite en conditions proches de la saturation : approche par sur - saturation

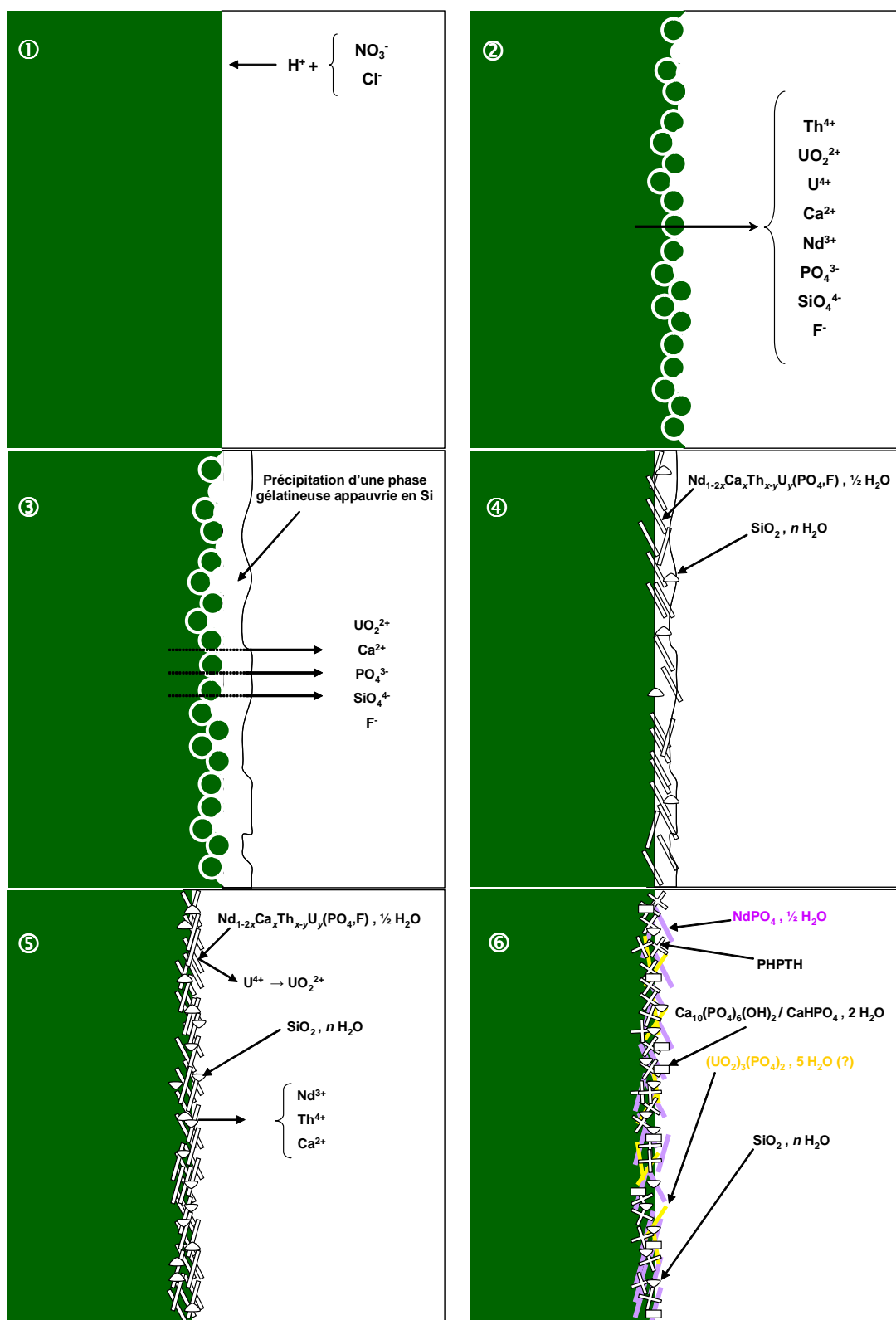


Figure V.11. Schéma synoptique représentant le mécanisme proposé pour la dissolution d'échantillons de britholites.

Références bibliographiques

- [1] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**
- [2] E.N Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, C.K. Loong, L.A. Boatner, *Optic. Mater.*, 29, 224, **2006**
- [3] L. Benarafa, L. Rghioui, R. Nejjar, M. Saidi Idrissi, M. Knidiri, A. Lorriaux, F. Wallart, *Spectr. Chem. Act.*, 61, 419, **2004**
- [4] H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, *Vib. Spectrosc.*, 25, 81, **2001**
- [5] B. Glorieux, M. Matecki, F. Fayon, J. P. Coutures, S. Palau, A. Douy, G. Peraudeau, *J. Nucl. Mater.*, 326,156, **2004**
- [6] N. Clavier, dans : "*Elaboration de Phosphate-Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU / monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etude du frittage et de la durabilité chimique*", Thèse de l'Université Paris-Sud-11, IPNO T-04-15, **2004**.
- [7] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, *Mat. Res. Bull.*, 40, 2225, **2005**
- [8] R.G. Jonasson, G.M. Bancroft, H.W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2133, **1985**
- [9] N. Clavier, E. du Fou de Kerdaniel, N. Dacheux, P. Le Coustumer, R. Drot, J. Ravaux, E. Simoni, *J. Nucl. Mater.* , 349, 304, **2006**

Conclusion

L'objectif de ce travail a consisté à étudier la dissolution d'échantillons de britholites et de solutions solides de monazite / brabantite contenant des actinides dans divers milieux et à plusieurs températures. Pour mener à bien cette étude, une démarche constituée de deux approches a été développée. La première a consisté à décrire la dissolution des matériaux à travers l'établissement d'une loi multiparamétrique. Elle a permis d'évaluer les diverses vitesses de dissolution normalisées déterminées à partir des relâchements élémentaires en développant des tests de lixiviation en conditions de faible (mode statique) ou de fort (mode dynamique) renouvellement. Le second volet a porté sur l'aspect thermodynamique de la dissolution des matériaux, à travers la mise en évidence de phénomènes de saturation. Pour ce faire, deux catégories d'expériences ont été mises en œuvre dans le cadre d'approches par sous-saturation (mise en contact du solide avec la solution) et par sur-saturation (précipitation des solides à partir des ions en solution). La combinaison des diverses expériences mises en œuvre a conduit à la proposition de séquences réactionnelles puis d'un mécanisme de dissolution pour plusieurs des échantillons étudiés.

Les expériences menées en conditions de faible renouvellement du lixiviat (conditions "statiques") sur les échantillons de britholites – Th et de britholites – (Th,U) dans divers milieux (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) et à plusieurs températures ont montré la très rapide précipitation de phases secondaires, perturbant la détermination précise des vitesses de dissolution normalisées et révélant le caractère incongruent de la dissolution. Afin de limiter ce problème, des tests de lixiviation ont été menés en conditions de fort renouvellement qualifiées de "dynamiques". Dans de telles conditions, la détermination des vitesses de dissolution normalisées a conduit à des valeurs élevées dans le cas du calcium ($R_L(\text{Ca})$ atteignant $21,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et du phosphore ($R_L(\text{P})$ atteignant $9,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) par rapport à celles relevées pour d'autres matériaux céramiques phosphatés tels que les monazites naturelles ou le β -PDT. En outre, les relâchements du thorium et de l'uranium ont révélé une rapide précipitation du premier au sein de phase(s) secondaire(s) et un relâchement préférentiel du second sous forme d'ion uranyle. La formation rapide de telles phases à la surface des matériaux altérés induit rapidement l'existence de phénomènes diffusifs, lesquels conduisent à un ralentissement significatif du relâchement de l'uranium au sein du lixiviat. Dans ces conditions, la perte de masse normalisée $N_L(\text{U})$ varie de manière linéaire avec la racine carrée du temps.

A l'issue de ces expériences, l'ordre partiel par rapport aux protons, n_H , et l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution, $E_{A, \text{app}}$, ont été déterminés pour les échantillons de britholites – Th. Ces deux valeurs soulignent l'existence de phénomènes rapidement contrôlés par des réactions de surface. En outre, les fortes variations de ces deux paramètres en fonction de la nature du milieu lixiviant ($0,1 \text{ (90}^\circ\text{C)} \leq n_H \leq 0,8 \text{ (25}^\circ\text{C)}$ et $4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (HNO}_3 \text{ } 10^{-2} \text{ M)} \leq E_{A, \text{app}} \leq 8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (HNO}_3 \text{ } 10^{-3} \text{ M)}$) traduisent la probable

Conclusion

précipitation de phases secondaires, phénomène perturbant la détermination précise de n_H et de $E_{A, app}$.

La comparaison des résultats obtenus d'une part en milieu sulfurique et, d'autre part en milieux nitrique ou chlorhydrique (milieux moins complexants) a souligné l'influence du milieu lixiviant sur la vitesse de dissolution des échantillons. En effet, les vitesses de dissolution normalisées relevées en milieu sulfurique se sont systématiquement révélées supérieures à celles obtenues en milieux nitrique et chlorhydrique tandis que la précipitation du calcium et du phosphore a été accélérée.

L'identification puis la caractérisation des phases secondaires formées en aval du processus initial de dissolution ont été entreprises à travers l'étude thermodynamique en employant plusieurs techniques physico-chimiques d'analyse. Après dissolution préférentielle des joints de grains (véritables zones de faiblesse des matériaux), la principale phase secondaire, a été identifiée à un phosphate de néodyme, de calcium et de thorium inédit de formulation générale $Nd_{1-2x}Ca_xTh_xU_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ cristallisant avec la structure de la rhabdophane. L'uranium y est immobilisé au degré d'oxydation (IV) alors qu'il est présent sous forme d'uranyle au sein du lixiviat. La stabilisation d'uranium tétravalent est très probablement lié à la présence d'ions phosphate à la surface des échantillons altérés. Simultanément, la présence de silice hydratée SiO_2 , $n H_2O$, de fluorophosphate de thorium, $ThFPO_4$, et/ou de sulfate de calcium $CaSO_4$, $2 H_2O$ (en milieu sulfurique) a été démontrée. Un récapitulatif des phases néoformées recensées lors du processus d'altération des échantillons de britholites – Th et de britholites – (Th,U) est présenté dans le tableau ci dessous.

| | Britholite – Th | Britholite – (Th,U) |
|-----------------------|--|--|
| Milieu | Phases néoformées observées | |
| HNO_3 10^{-1} M | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| HNO_3 1M | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ | --- |
| | $ThFPO_4$ | --- |
| | SiO_2 , $n H_2O$ | --- |
| HCl 10^{-1} M | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ |
| H_2SO_4 10^{-1} M | $CaSO_4$, $2 H_2O$ | $Nd_{1-2x}Ca_xTh_{x-y}U_y(PO_4,F)$, $\frac{1}{2} H_2O$ $CaSO_4$, $2 H_2O$ |

La stabilité thermodynamique de $Nd_{1-2x}Ca_xTh_x PO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ a été examinée. Cette phase, précipitée en système clos à $150^\circ C$ à partir d'ions en solution pour des pourcentages massiques en thorium inférieurs ou égaux à 11,7 % s'est rapidement révélée métastable. Sa déstabilisation se traduit par une ségrégation progressive du néodyme, du calcium et du thorium, conduisant à la formation de $NdPO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$, de PHPTH et, très probablement

Conclusion

d'hydroxoapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou d'hydrogénophosphate de calcium hydraté $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette hypothèse, initialement formulée dans le cas d'échantillons contenant du néodyme, a été généralisée à des échantillons contenant d'autres ions lanthanides tels que le lanthane, le praséodyme, l'euporium et d'erbium. Elle est à rapprocher des résultats reportés dans la littérature au sujet de la métastabilité de certaines rhabdophanes vis-à-vis des monazites.

L'ensemble de ces résultats a permis de proposer la séquence réactionnelle suivante :

- ① Attaque de la surface par les espèces présentes en solution puis déchaussement des grains par dissolution sélective des joints de grains ;
- ② Formation d'une phase gélatineuse appauvrie en silicium à la surface des échantillons et apparition de phénomènes diffusifs ;
- ③ Formation de $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane) et de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
- ④ Recouvrement total de la surface par les phases néoformées ;
- ⑤ Ségrégation du néodyme, du thorium et du calcium se traduisant par la formation de $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, de PHPTH et très probablement de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ⑥ Précipitation probable de l'uranium sous forme de phosphate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La même démarche a été développée dans le cas échantillons densifiés de solutions solides de monazite / brabantite. Les expériences menées en conditions "statiques" ont conduit à de faibles valeurs de vitesses de dissolution normalisées ($R_L(i) \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), y compris en milieux très agressifs, ce qui apparaît en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour des échantillons naturels. La dissolution d'échantillons contenant du thorium et/ou de l'uranium s'est rapidement révélée incongruente en conditions "statiques" comme "dynamiques". L'ensemble des vitesses de dissolution normalisées s'est établi à de faibles valeurs ($R_L(i) \leq 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en conditions statiques et $R_L(i) \leq 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ en conditions dynamiques) ce qui traduit la très grande résistance à l'altération de tels matériaux. Néanmoins, une dégradation de la durabilité chimique des solutions solides de monazite/brabantite est observée avec l'augmentation de la teneur en uranium au sein des échantillons.

Seule la vitesse de dissolution normalisée calculée à partir du relâchement de l'uranium a été déterminée pour de nombreux échantillons. La nette diminution de cette vitesse a permis de souligner l'existence de phases secondaires assurant l'immobilisation du thorium et des ions lanthanides et induisant des phénomènes diffusifs pour l'uranium, comme cela a été démontré lors de la dissolution des échantillons de britholites.

Conclusion

Sur la base de ces observations, la caractérisation des phases secondaires a été entreprise par MEB, spectroscopie μ -Raman, DRX en mode rasant ou MASE. Comme cela a été reporté dans le cas des échantillons de britholites, la dissolution intervient préférentiellement au niveau des joints de grains. S'en suit alors la précipitation d'une phase gélatineuse dont la composition chimique n'a pas pu être déterminée avec précision puis la formation d'une phase cristalline dont la croissance intervient au sein de cette phase gélatineuse.

La prolongation de la durée des tests de lixiviation au delà de trois années a été entreprise dans le cas des échantillons de brabantites – Th. Ces expériences ont mis en évidence la précipitation de PHPTH et très probablement d'hydroxophosphate de thorium anhydre en tant que phases secondaires. Ces phases, dont les produits de solubilité sont très faibles, devraient contribuer efficacement à la rétention du thorium (voire de l'uranium) à l'issue de l'altération initiale des échantillons.

La comparaison des résultats relatifs à la dissolution d'échantillons de britholites et de solutions solides de monazite/brabantite a révélé une nette différence de comportement de ces deux matériaux céramiques. Alors que l'étude des échantillons synthétiques de monazite/brabantite dénote une grande durabilité chimique des échantillons, à l'instar de ce qui est signalé dans le cas d'échantillons naturels de monazites, la résistance des britholites à l'altération paraît nettement moindre. Cela peut paraître surprenant en première approche puisque les deux matrices contiennent du calcium, élément réputé comme étant plus labile lors des phénomènes d'altération. Cette nette différence est donc très probablement d'origine structurale. En effet, alors que la structure de la monazite est, certes désordonnée, mais très compacte, la structure de la britholite laisse apparaître de larges canaux à la périphérie desquels sont localisés les atomes de calcium de l'un des deux sites présents dans la britholite. De ce fait, le relâchement de ces atomes de calcium, très probablement moins liés au sein de la structure et plus à même d'être en interaction forte avec des molécules d'eau pourrait s'avérer supérieur à celui des autres éléments constitutifs du solide. Il en résulterait alors une résistance moindre des britholites lors des phénomènes d'altération. De manière à vérifier une telle hypothèse, des expériences visant à calculer l'énergie de liaison relative, associée à un atome de calcium dans chacune des deux structures, par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (approche périodique) est actuellement en cours.

Le second enseignement de ce travail découle de l'étude spécifique réalisée sur les phases néoformées en aval du processus initial de dissolution. En effet, alors que la phase $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, cristallisant avec la structure de la rhabdophane, précipite très rapidement à la surface des échantillons altérés, assurant de ce fait un retard significatif dans les relâchements élémentaires, son importance dans le cadre de l'évaluation du comportement à long terme des britholites – Th, des britholites – (Th,U) et des solutions solides de monazite/brabantite paraît nettement plus discutable. Ce type de raisonnement a d'ores et déjà

Conclusion

conduit certains géochimistes à réduire l'importance d'une telle phase dans le cadre de la mobilité des ions lanthanides par rapport à celle des monazites. Cette observation souligne l'importance de procéder à des tests de lixiviation en conditions saturantes sur de longues périodes en supplément des expériences usuelles réalisées sur des durées nettement inférieures ce qui conduirait alors à reconsidérer sensiblement certains aspects de la rhabdophane actuellement développée pour estimer le comportement à long terme de tels matériaux céramiques.

Comme cela a déjà été signalé pour l'ensemble des matériaux examinés, la formation de couches amorphes est rapidement observée à la surface des échantillons altérés. Alors que le rôle de telles couches sur les relâchements élémentaires paraît capital, leur caractérisation demeure difficile en raison de leur faible épaisseur et d'une dégradation rapide lors des préparations préalables à leur caractérisation. Néanmoins, l'un des objectifs visés à l'issue de ce travail consiste à mettre en œuvre des techniques actuelles moins pénalisantes pour les échantillons telles que la microscopie en mode environnemental.

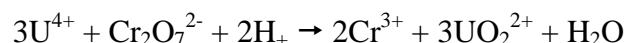
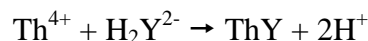
Conclusion

A.1. Techniques relevant de la synthèse des échantillons

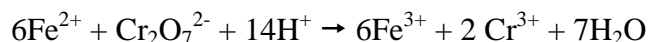
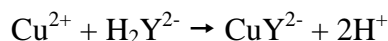
Toutes les synthèses, analyses et tests de dissolution ont été réalisées en utilisant des produits chimiques (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , ...) de qualité « pro-analysis » obtenus auprès de VWR, Sigma-Aldrich ou Merck. Les solutions de chlorure de thorium ont été préparées en diluant une solution mère obtenue à l'usine d'extraction des ions terres rares des minerais monazitiques Rhodia de La Rochelle. La préparation des solutions de nitrate de thorium a été effectuée en dissolvant un sel de nitrate de thorium ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) dans de l'acide nitrique 1M. L'obtention des solutions d'uranium (IV) est effectuée grâce à une attaque chimique de copeaux provenant de l'usinage de barreaux d'uranium métallique. Les copeaux sont tout d'abord rincés dans l'acétone de manière à éliminer les traces de graisse provenant de l'usinage des barreaux. Un deuxième lavage est réalisé dans l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les traces d'oxydes présentes à la surface des copeaux. Un rinçage à l'eau puis à l'éthanol est alors effectué. Enfin, après l'attaque chimique par HCl 5M, la solution résultante présente encore des traces d'oxydes non dissous (gangue) qui sont séparées de la solution par centrifugation à 4500 tr.min^{-1} . Lors de l'attaque il est possible d'observer la présence d'uranium (III), celui-ci présentant une couleur rouge brique. La concentration en acide chlorhydrique est ensuite ajustée à 6M environ ce qui permet à l'uranium (IV) de rester stable pendant plusieurs mois. Enfin, les solutions d'ions terres rares ont été préparées en dissolvant des sels de LnCl_3 et $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ hydratés dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique (environ 1M) respectivement.

Le dosage de ces solutions est un dosage indirect par colorimétrie en utilisant le pyridyl-azo-naphtol (PAN) et la β -diphénylamine (pour l'uranium tétravalent) en tant qu'indicateurs. Une aliquote de solution est prélevée et pesée. Un excès d'EDTA (pour le thorium et les ions terres rares) ou de dichromate de potassium (pour l'uranium) sont alors ajoutés de manière à complexer tous les ions thorium ou terres rares ou oxyder totalement l'uranium (IV) en ion moléculaire uranyle selon les réactions.

Les réactions sont les suivantes (les réactions relatives aux ions terres rares ne sont pas indiquées ici, celles-ci étant analogues à celles des ions thorium) :



Le dosage de l'EDTA ou des ions dichromate s'effectue à l'aide de solutions titrées de sulfate de cuivre (environ 0,05M) ou de sel de Mohr (0,1M environ) selon les réactions suivantes respectivement :



Les synthèses par voie hydrothermale ont été entreprises dans des systèmes fournis par Parr Instrument Company se composant de pots en PTFE et de bombes calorimétriques (bombes de digestion acides de type 4746 et 4749). L'ensemble est ensuite placé en étuve en considérant une gamme de température allant de 160 à 220°C.

Pour les synthèses par voie solide, le broyage des réactifs pulvérulents a été réalisé à l'aide d'un broyeur mécanique Retsch MM200 en utilisant des jarres et des billes en zircone fournies par Fisher.

Les traitements thermiques ont été effectués dans des nacelles d'alumine, ou de platine pour les britholites, sous air ou sous atmosphère inerte (argon) si les échantillons contenaient de l'uranium tétravalent. Pour les températures de calcinations comprises entre 1150 et 1400°C, un four tubulaire PIROX HM 40 (sous argon) a été utilisé. Des fours tubulaires Carbolite et PIROX MN 35/150 ont été employés pour des températures inférieures. Les rampes de montées étaient comprises entre 5 et 10°C/min

A.2. Techniques relevant de la caractérisation des échantillons

Les diagrammes de diffraction des rayons X par les poudres ont été enregistrés grâce à un diffractomètre de type Röntgen, BRUCKER AXS – D8 Advance en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les spectres ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 10° et 60° avec un pas de $0,01^\circ$ et des vitesses d'acquisition allant environ de $0,12^\circ$ à $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$. Une chambre Anton Parr HTK 1200 a été utilisée pour enregistrer les diagrammes en température. La position des raies de diffraction a été déterminée à l'aide du logiciel EVA Application 8 fourni par la société SOCABIM [1]. L'affinement des paramètres de mailles a été réalisé en utilisant le logiciel U-FIT [2]. Tous les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus ont été comparés avec ceux de la base de données JCPDS de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) de manière à identifier les phases.

La pureté et la composition des solides synthétisés ainsi que celles des phases néoformées précipitées lors de la dissolution de ces solides a été vérifiée par Micro Analyses par Sonde Electronique (MASE). Un appareil CAMECA SX 50 ainsi qu'un appareil CAMECA SX 100 ont été utilisés lors des expériences par MASE en utilisant une tension de

15kV et une intensité de 10 nA. Le faisceau électronique résultant était d'environ 1µm. de manière à quantifier les éléments présent dans les échantillons plusieurs échantillons de références ont été utilisés (Tableau A.1)

Tableau A.1. Composé de références utilisés et raies d'émission associées aux éléments utilisées

| <i>Composé de référence</i> | <i>Raie d'émission utilisée</i> |
|---|---|
| ThO ₂ | M _α du thorium |
| UO ₂ | M _β de l'uranium |
| LaPO ₄ | K _α du phosphore et L _α du lanthane |
| SmPO ₄ | L _α du samarium |
| NdPO ₄ | L _α du néodyme |
| EuPO ₄ | L _α de l'euporium |
| CePO ₄ | L _α du cérium |
| GdPO ₄ | L _α du gadolinium |
| Al ₂ SiO ₄ F ₂ | K _α du fluor |
| KAlSi ₃ O ₈ | K _α du silicium |
| Ca ₂ SiO ₄ | K _α du calcium |

La surface spécifique des échantillons a été déterminée en utilisant un appareil COULTER LS 230 selon la méthode BET impliquant un processus d'adsorption d'azote. Les échantillons ont tous été soumis à un dégazage entre 60 et 100°C avant toute mesure de manière à éliminer l'eau adsorbée à la surface des échantillons.

L'observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) à de l'Université H. Poincaré de Nancy – I en utilisant un appareil HITACHI S2500. La tension d'accélération était comprise entre 5 et 20kV. De plus des analyses X-EDS (X-ray Energy Dispersion Spectroscopy) ponctuelles ont été effectuées de manière à déterminer la composition des phases observées.

Les spectres Raman ont été enregistrés à 25°C à l'aide d'un micro-spectromètre LABRAM (Dilor – Jobin Yvon) utilisant un laser à argon (514,5 nm) et équipé d'un filtre Notch. Le laser ayant une puissance variant de 1 à 10 mW est positionné sur l'échantillon grâce à un microscope optique Olympus.

A-3 Techniques associées au frittage

La mise en forme des échantillons pulvérulents a été effectuée en utilisant une presse hydraulique Graseby / Specac fournie par Eurolab sous une pression allant de 100 à 800 MPa.

Des matrices en carbure de tungstène fournies par Siametir ont été employées afin d'obtenir des compacts cylindriques de différents diamètres.

Les expériences de frittage sous presse ont été réalisées à l'aide d'un four fonctionnant à haute température et équipé d'une presse ECM Infrafour Physiterm (10 tonnes). La poudre était préalablement broyée dans un mortier en agate puis introduite dans une matrice en graphite. Afin d'éviter toute carburation des échantillons une feuille de papyex (Carbone Lorraine TM) recouverte de nitrure de bore était insérée entre la poudre et la matrice.

La densité des échantillons obtenus après frittage est réalisée par pycnométrie à eau. Les mesures ont été effectuées en utilisant un module de pycnométrie équipant une balance METTLER-TOLEDO AX204. La mesure permet d'obtenir la porosité totale du matériau, l'eau ne pénétrant pas dans les pores ouverts du solide. La détermination de la densité géométrique est réalisée sur une moyenne de 10 mesures des dimensions des échantillons réalisées à l'aide d'un pied à coulisse digital de précision ROCH digital 2.

A.3. Techniques relevant de la dissolution des échantillons

Les tests de dissolution ont été réalisés dans des flacons de polyéthylène haute densité (HDPE) pour toutes expériences effectuées à des températures inférieures à 70°C et dans des flacons en polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour les températures supérieures. Des expériences ont préalablement été réalisées de manière à s'assurer que moins de 1% des éléments s'adsorbaient sur les parois de ces flacons.

Une partie des mesures des concentrations des éléments en solution a été réalisée dans les laboratoires de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectroscopy) sur un appareil FISIONS PLASMA QUAD. Lors de ces expériences, le terbium et le bismuth ont été ajouté en tant que standards internes aux échantillons de manière à éliminer tous les problèmes liés à l'instabilité du plasma et à la transmission du spectromètre.

L'autre partie a été réalisée au CEA de Bruyères le Châtel (CEA/DAM/DIF/DASE/SRCE) par ICP-AES sur un appareil « ULTIMA » de Jobin Yvon et par la méthode KPA (Kinetic Phosphorescence Analysis) sur un appareil de KPA de ChemChek Instruments (Richland, USA).

Références Bibliographiques

-
- [1] Programme EVA Application 8,0,0,2, *Socabim 1996-2001*, **1996**
 - [2] M. Evain dans : “ *U-Fit Program*”, Institut des Matériaux de Nantes, France, 1992

A.4 Etude de la dissolution d'échantillon de monazites dans des conditions proches de la saturation : approche par sous-saturation

La dissolution d'échantillons monolithiques de monazite a été suivie d'un point de vue thermodynamique afin d'identifier les phases néoformées. Identiquement à l'étude réalisée sur les britholites et les solutions solides de monazite / brabantite des observations MEB, des analyses par sonde électronique et de la spectroscopie μ -Raman ont été mises en œuvre.

A.4.1. Observations des échantillons de monazites par MEB

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons de monazite lixiviés dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C . Les observations MEB effectuées sur $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ et sur NdPO_4 lixiviés sont présentées sur la Figure A.1.

Deux phases sont observées sur l'échantillon NdPO_4 (Figure A.1A). La première phase, identifiée au solide initial, ne présente aucune porosité. La seconde est composée de petits bâtonnets d'une taille n'excédant pas le micromètre précipité en surface et de morphologie rappelant celle de la rhabdophane. La taille des bâtonnets étant trop faible, les analyses par XEDS n'ont pu être réalisées avec précision. L'échantillon $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ a aussi été observé (Figure A.1B). Cet échantillon a été lixivié pendant deux ans et demi. Le cliché présente une seule phase dont la morphologie en forme de bâtonnets rappelle une fois encore la morphologie de la rhabdophane [1]. Il semble qu'une accréation de ces bâtonnets se soit effectuée à la surface de l'échantillon au cours de la dissolution conduisant à l'obtention de cristaux atteignant jusqu'à $6\text{ }\mu\text{m}$ de longueur pour $2\text{ }\mu\text{m}$ de largeur. Par ailleurs, les analyses X-EDS effectuées révèlent une phase de même composition que le solide initial. La phase néoformée précipitant durant la dissolution pourrait être un solide de même composition que le solide initial et cristallisant dans la structure de la rhabdophane.

Les observations réalisées pour les deux échantillons de monazite sont en très bon accord avec celles de Clavier *et al.* qui ont montré que lors de la dissolution de matériaux composites PDTU/ GdPO_4 , GdPO_4 , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane) est une des phases secondaires précipitée [2].

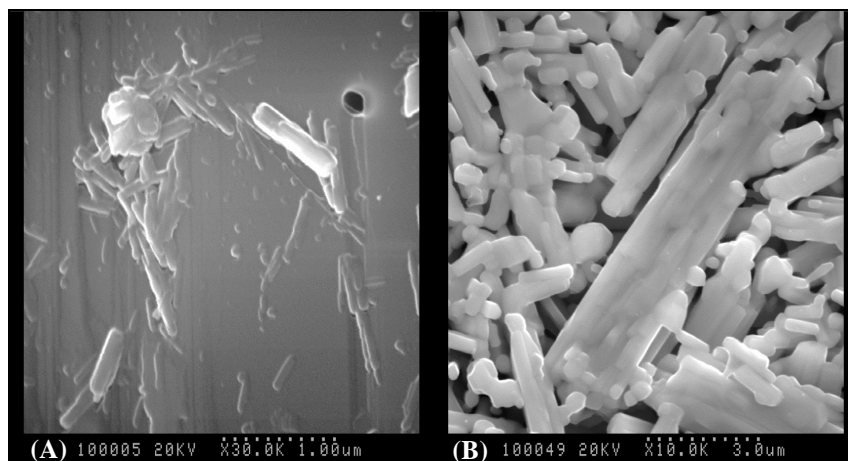


Figure A.1. Observations par MEB de (A) NdPO_4 et (B) $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ lixiviés dans HNO_3 10^{-1}M à 90°C

A.4.2. Résultats obtenus par MASE

Les résultats des analyses réalisées par sonde électronique sur les deux échantillons de monazite sont présentés dans le Tableau A.2. Il apparaît que, la résolution de l'appareil ne permettant pas d'observer les bâtonnets observés par MEB.

Tableau A-2. Résultats obtenus par MASE sur de NdPO_4 et $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ lixiviés à 90°C dans HNO_3 10^{-1}M .

| | NdPO_4 | | $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ | |
|---------------------------|-----------------|-------------------|---|-------------------|
| | Calc. | 10^{-1}M | Calc. | 10^{-1}M |
| % mass. (P) | 13,0 | $13,3 \pm 0,1$ | 12,3 | $13,1 \pm 0,2$ |
| % mass. (Gd) | --- | --- | 56,2 | $54,6 \pm 0,9$ |
| % mass. (Eu) | --- | --- | 6,0 | $6,7 \pm 0,4$ |
| % mass. (Nd) | 60,3 | $60,3 \pm 0,5$ | --- | --- |
| % mass. (O) | 26,8 | $27,3 \pm 0,2$ | 25,5 | $25,6 \pm 0,4$ |
| Cat. / P | 1 | $0,97 \pm 0,04$ | 1 | $0,93 \pm 0,05$ |
| Identification (*) | NdPO_4 | | $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ | |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

A.4.3. Caractérisation des phases néoformées par spectroscopie μ -Raman

Des spectres μ -Raman ont été enregistrés sur l'échantillon de monazite $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ lixivié dans HNO_3 10^{-1} M (Figure A.2). Il apparaît que le spectre enregistré sur l'échantillon lixivié a une allure voisine de celle de la monazite. La position des bandes de vibration a alors été relevée et comparée à celle de NdPO_4 et $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. La similitude des deux spectres n'a pas permis de trancher quand à la nature précise de la phase précipitée. Cependant, la bande de vibration la plus intense (attribuée à $\nu_s(\text{P} - \text{O})$) est plus proche de celle de la rhabdophane que de celle de monazite. Néanmoins, la différence de rayon ionique peut expliquer un décalage des bandes de vibrations. En effet, E.N. Silva et al. ont observé une tendance à l'augmentation du nombre d'onde correspondant à la vibration de $\nu_s(\text{P} - \text{O})$ avec la diminution du rayon ionique [3]. Lors de leurs expériences, ils ont relevé une valeur de 990 cm^{-1} pour EuPO_4 et de 988 cm^{-1} pour GdPO_4 , valeurs en très bon accord avec celle relevée dans nos conditions.

La phase précipitée, malgré sa morphologie rappelant celle de la rhabdophane, peut donc être identifiée à la monazite.

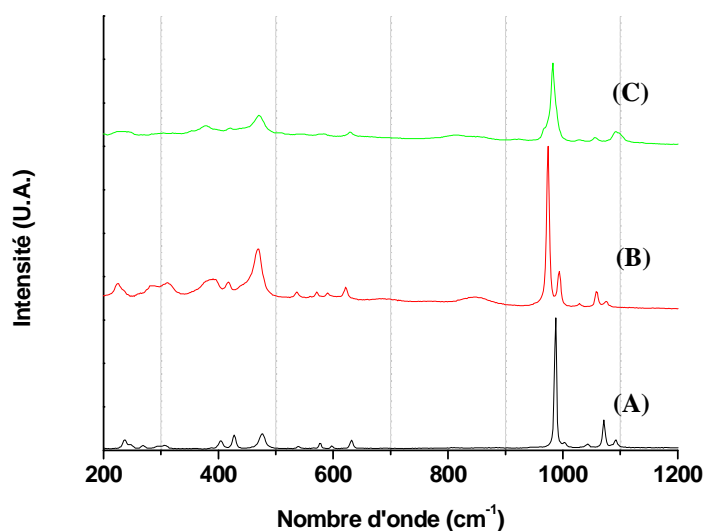


Figure A.2. Spectres μ -Raman enregistrés à la surface de $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ lixivié dans HNO_3 10^{-1} M à 90°C (A) et sur NdPO_4 (B) et $\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (C)

Tableau A.3. Position des bandes de vibration relevées les spectres μ -Raman enregistrés sur NdPO_4 (monazite) et $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (rhabdophane).

| NdPO_4 | $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | Attribution |
|-----------------|---|-------------------------------------|
| 234 | 233 | $\nu (\text{M} - \text{O})$ |
| 388 | 378 | $\delta_s (\text{P} - \text{O})$ |
| 416 | 419 | |
| 469 | 470 | |
| --- | 509 | |
| 537 | 543 | $\delta_{as} (\text{P} - \text{O})$ |
| 571 | --- | |
| 589 | 582 | |
| 622 | 629 | |
| 973 | 982 | $\nu_s (\text{P} - \text{O})$ |
| 994 | --- | $\nu_{as} (\text{P} - \text{O})$ |
| 1029 | 1025 | |
| 1059 | 1057 | |
| 1074 | 1092 | |

Tableau A.4. Position des bandes de vibration relevées sur $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ lixivié dans HNO_3 10^{-1}M à 90°C .

| $\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ | | |
|---|-------------|---|
| Nombre d'onde (cm^{-1}) | Comparaison | |
| | M | R |
| 236 | X | X |
| 305 | | X |
| 404 | X | X |
| 428 | X | X |
| 477 | X | X |
| 540 | X | X |
| 578 | X | X |
| 632 | X | X |
| 988 | | X |
| 1043 | X | X |
| 1072 | | X |
| 1092 | X | |

Références Bibliographiques

- [1] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux , R. Podor, *New J. Chem.*, 27, 957, **2003**
- [2] N. Clavier, E. du Fou de Kerdaniel, N. Dacheux, P. Le Coustumer, R. Drot, J. Ravaux, E. Simoni, *J. Nucl. Mater.*, 349, 304, **2006**
- [3] E.N Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, C.K. Loong, L.A. Boatner, *Optic. Mater.*, 29, 224, **2006**

A.5. Evolution des phosphates d'ions terre rare synthétiques

L'évolution de LaPO_4 et CePO_4 a été suivie pour des températures de précipitation de 100°C et 120°C respectivement par MEB, MASE et DRX. Pour cela des aliquotes de solides étaient prélevés à intervalles réguliers, séchés et enfin analysés.

A.5.1. Observations réalisées par MEB

Seule l'évolution de CePO_4 a été suivie par MEB. Les observations faites pour des durées de précipitation variées sont présentées sur la Figure A.3.

Le cliché A.3A, réalisé sur l'échantillon ayant précipité pendant 4 heures, présente un début de cristallisation. En effet, des cristaux en forme de bâtonnets d'environ 1,5 μm de longueur pour quelques centaines de nanomètres de largeur se dessinent dans une phase qui semble amorphe. Cette morphologie rappelle celle de la rhabdophane, phase qui est attendue pour des durées de précipitation courtes. La phase amorphe disparaît après 1 jour (Figure A.3B) de précipitation pour ne laisser place qu'à des grains cristallisés ayant gardé la forme de bâtonnets. Ces derniers conservent la taille initiale puis une croissance de ces cristaux est observée entre 1 et 5 jours de précipitation (Figures A.3B, A.3C et A.3D). Après 5 jours, leur taille a doublé pour atteindre une longueur de 3 μm . Il apparaît aussi qu'une accrétion de ces grains semble s'effectuer. Cette observation est comparable à celle qui avait été faite lors de la dissolution de la britholite où une accrétion de cristaux de même morphologie s'effectuait jusqu'à recouvrir complètement la surface de l'échantillon.

Après 13 jours de précipitation (Figure A.3E), les bâtonnets ont complètement disparu pour laisser place à une phase composée de grains ovoïdaux d'environ 1 μm de longueur, rappelant la morphologie de la monazite.

La cristallisation de CePO_4 s'effectue donc en trois étapes :

- une phase gélatineuse
- croissance de cristaux en forme de bâtonnets (rhabdophane ?)
- disparition des bâtonnets au profit de grains grossiers (monazite ?)

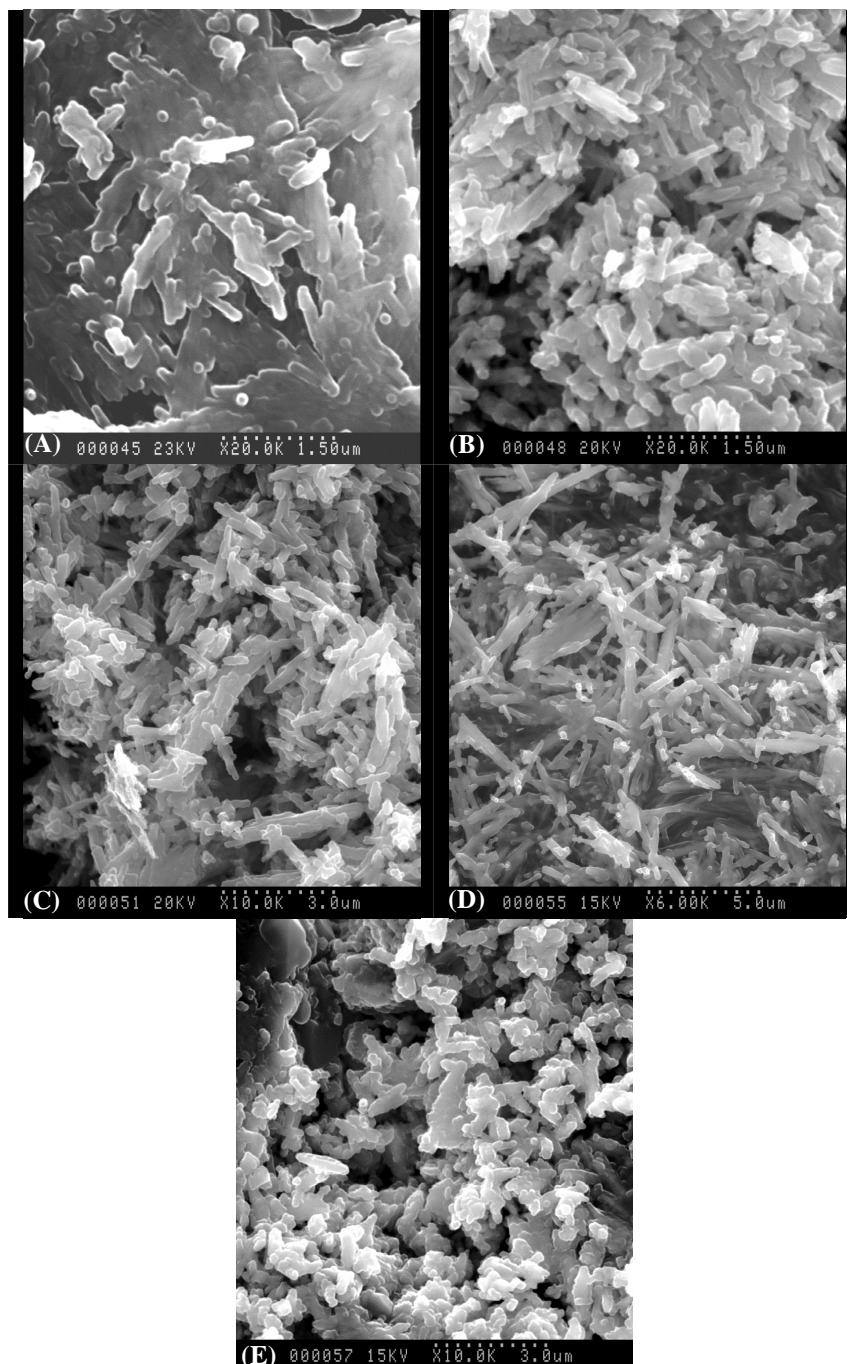


Figure A.3. Observations réalisées par MEB sur un échantillon de CePO_4 précipité à 120°C pendant (A) 4 heures, (B) 1 jour, (C) 2 jours, (D) 5 jours et (E) 13 jours.

A.5.2. Résultats obtenus par MASE

Les analyses par microsonde ont été effectuées sur CePO_4 pour différentes durées de précipitation. Les résultats sont présentés dans le Tableau A.5.

A la vue des résultats, il apparaît que, quelle que soit la durée de précipitation de CePO_4 , les pourcentages massiques obtenus sont en très bon accord avec ceux qui étaient attendus, les rapports molaires Ce / P étant voisins de 1. Les composés précipités possèdent

donc bien la composition du phosphate de cérium. De légers défaut et excès respectivement en cérium et phosphore sont toutefois observés pour les échantillons plus la durée de traitement est longue. Les grains étant de très petites tailles, la précision sur les mesures est faible ce qui peut expliquer ces défauts et excès respectivement de cérium et de phosphore.

Afin de déterminer la structure de ces échantillons, des analyses DRX ont été réalisées.

Tableau A.5. Résultats obtenus par MASE lors de la précipitation de CePO_4 à 120°C pendant 4 heures, 1 jour, 5 jours et 13 jours.

| | Calc. (Rhabd.) | 4 heures | 1 jour | 5 jours | Calc. (Mon.) | 13 jours |
|--------------------|-------------------|---|---|---|-----------------|---|
| % mass. (P) | 12,7 | $12,9 \pm 1,6$ | $13,1 \pm 0,8$ | $13,2 \pm 1,2$ | 12,7 | $13,8 \pm 0,7$ |
| % mass. (Ce) | 57,2 | $56,8 \pm 5,0$ | $56,4 \pm 2,7$ | $56,2 \pm 2,6$ | 57,4 | $58,5 \pm 2,6$ |
| % mass. (O) | 26,1 | $26,3 \pm 2,0$ | $26,5 \pm 1,4$ | $26,7 \pm 2,7$ | 26,2 | $27,8 \pm 1,3$ |
| Cat. / P | 1 | $0,98 \pm 0,10$ | $0,97 \pm 0,05$ | $0,94 \pm 0,06$ | 1 | $0,94 \pm 0,04$ |
| Identification (*) | | $\text{Ce}_{0,99}\text{P}_{1,01}\text{O}_4$ | $\text{Ce}_{0,99}\text{P}_{1,02}\text{O}_4$ | $\text{Ce}_{0,97}\text{P}_{1,03}\text{O}_4$ | | $\text{Ce}_{0,97}\text{P}_{1,03}\text{O}_4$ |

(*) Les formules sont obtenues à partir des résultats d'analyses. Les incertitudes associées permettent d'assurer la compensation des charges donc l'électroneutralité au sein des échantillons.

A.5.3. Caractérisation par DRX

Des diagrammes DRX ont été enregistrés sur les échantillons de LaPO_4 et CePO_4 pour des durées de précipitation différentes et sont présentés sur les Figures A.4 et A.5.

Pour l'échantillon de LaPO_4 , seules les raies de diffraction de la rhabdophane sont observées sur le diagramme jusqu'à 5 jours de précipitation. Les raies caractéristiques de la monazite apparaissent entre 5 et 13 jours de précipitation. Les observations réalisées sur l'échantillon de CePO_4 sont similaires. En effet, seules les raies de la rhabdophane sont observées jusqu'à 2 jours de précipitation. Au-delà de cette durée, (5 jours), les raies de diffraction de la monazite apparaissent, puis à 13 jours de précipitation, ces dernières sont les seules observées sur le diagramme.

Ces observations sont donc en bon accord avec celles réalisées par Jonasson *et al.* [1] et il apparaît que le rhabdophane est une phase métastable pour les phosphate d'ions terre rare qui se stabilisent dans la structure monazite.

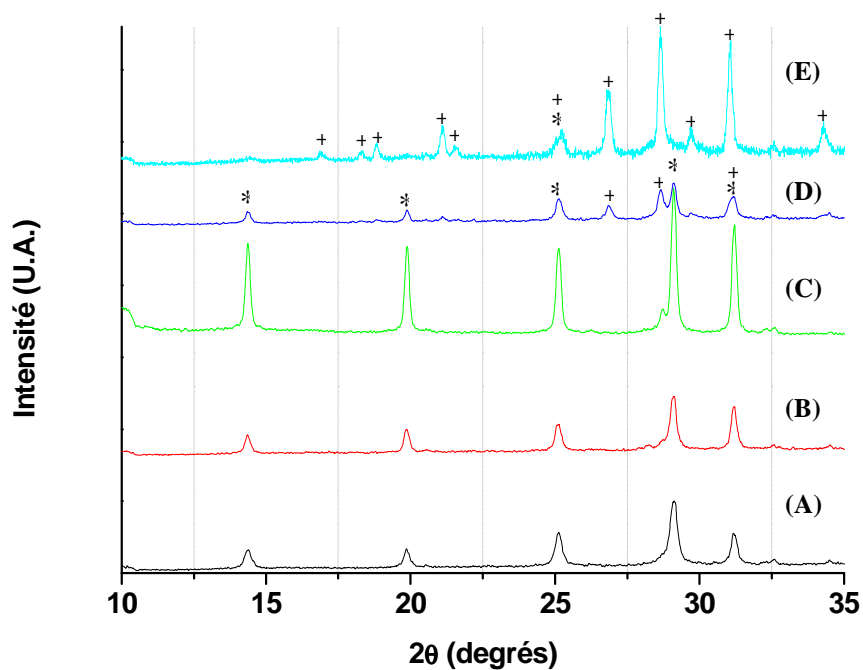


Figure A.4. Diagrammes DRX enregistrés sur CePO_4 précipité à 120°C pendant (A) 4 heures, (B) 1 jour, (C) 2 jours, (D) 5 jours et (E) 13 jours : (*) structure rhabdophane ; (+) structure monazite

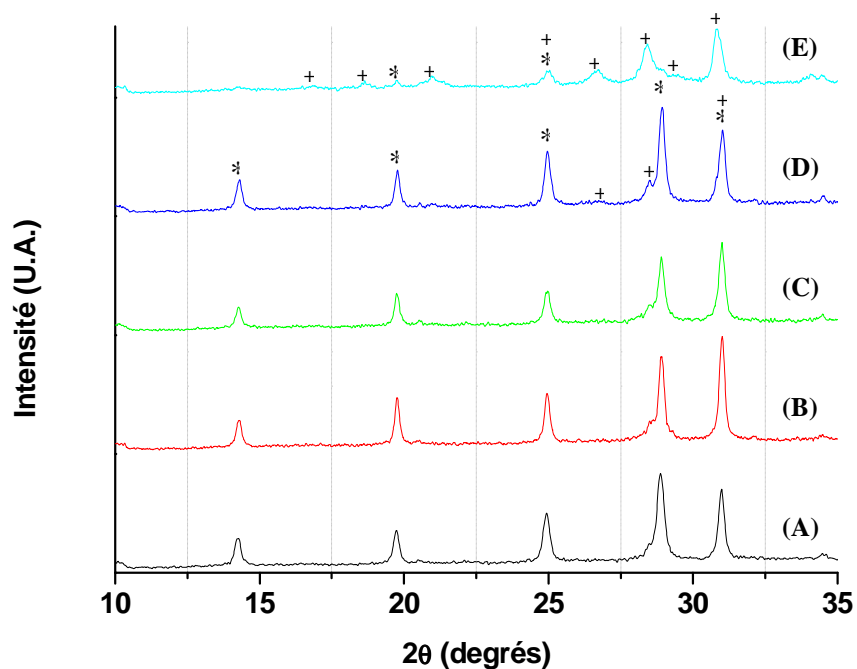


Figure A.5. Diagrammes DRX enregistrés sur LaPO_4 précipité à 100°C pendant (A) 4 heures, (B) 1 jour, (C) 2 jours, (D) 5 jours et (E) 13 jours : (*) structure rhabdophane ; (+) structure monazite

Les différentes analyses réalisées au cours de cette étude ont permis de mettre en évidence l'évolution de la cristallinité des phosphates d'ions terre rare. Après être passé par une phase gélatineuse, ces derniers cristallisent dans la structure de la rhabdophane. S'en suit une amélioration de la cristallinité du solide dans cette structure dans les premiers jours de précipitation puis la transformation de la structure rhabdophane en structure monazite. Encore une fois, la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par Jonasson et al. [Erreur ! Signet non défini.] sur des phosphates d'ions terre rare naturels a permis de mettre en évidence le caractère métastable de la phase rhabdophane par rapport à la phase monazite.

Sur la base de ces résultats, il apparaît donc que la phase stable pour les phosphate d'ions terre rare est la monazite.

Références bibliographiques

- [1] R.G. Jonasson, G.M. Bancroft, H.W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2133, **1985**

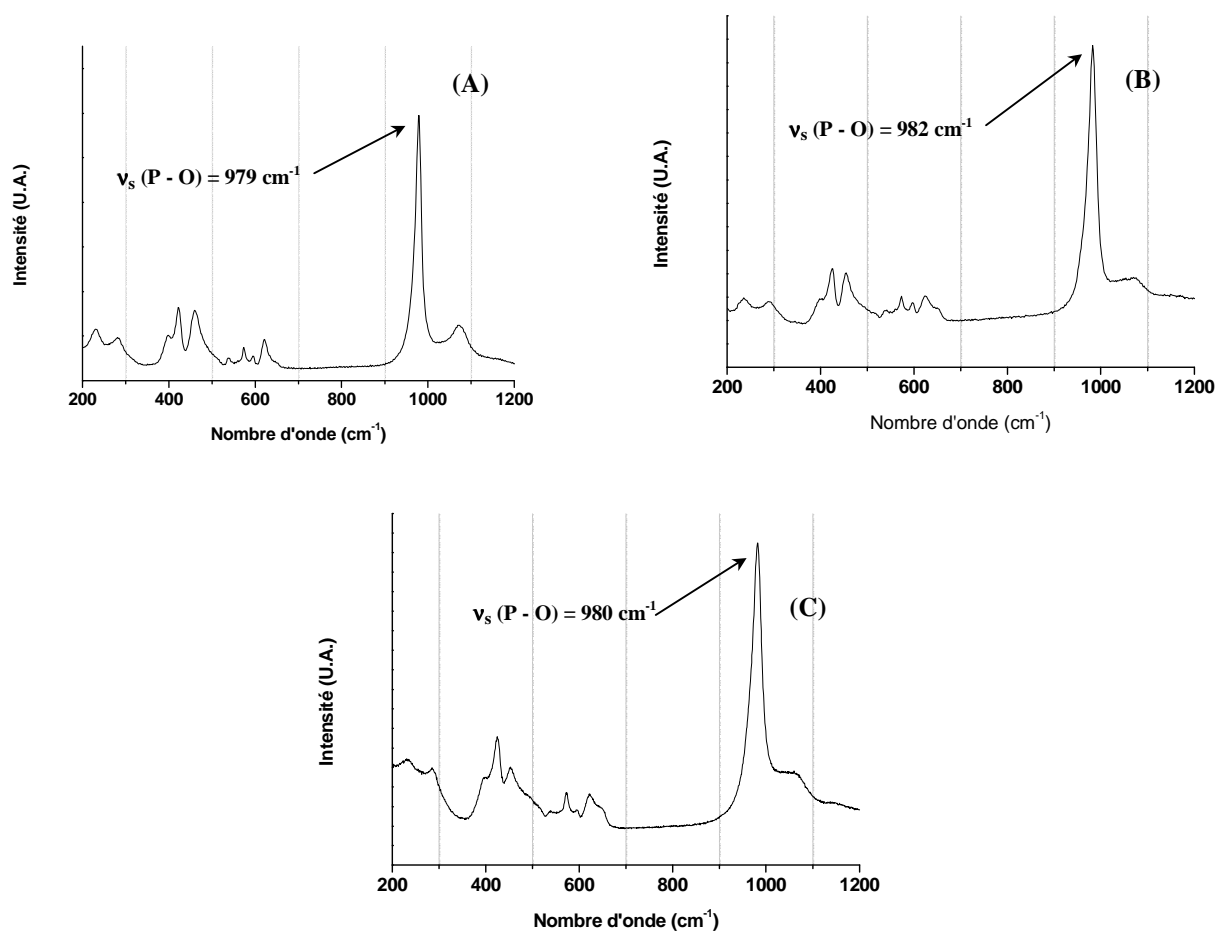
A.6. Spectres μ -Raman enregistrés sur divers échantillons de monazite / brabantite

Figure A.6. Spectre μ -Raman enregistré à la surface d'échantillons de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,15}\text{U}_{0,10}\text{PO}_4$ lixivié à 90°C dans HNO_3 1 M (A), de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ lixivié à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (B) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$ lixivié à 90°C dans HNO_3 10^{-1} M (C).

A.7. Evolution de pertes de masses normalisées $N_L(i)$ relevées pour divers échantillons de solutions solides de monazite / brabantite

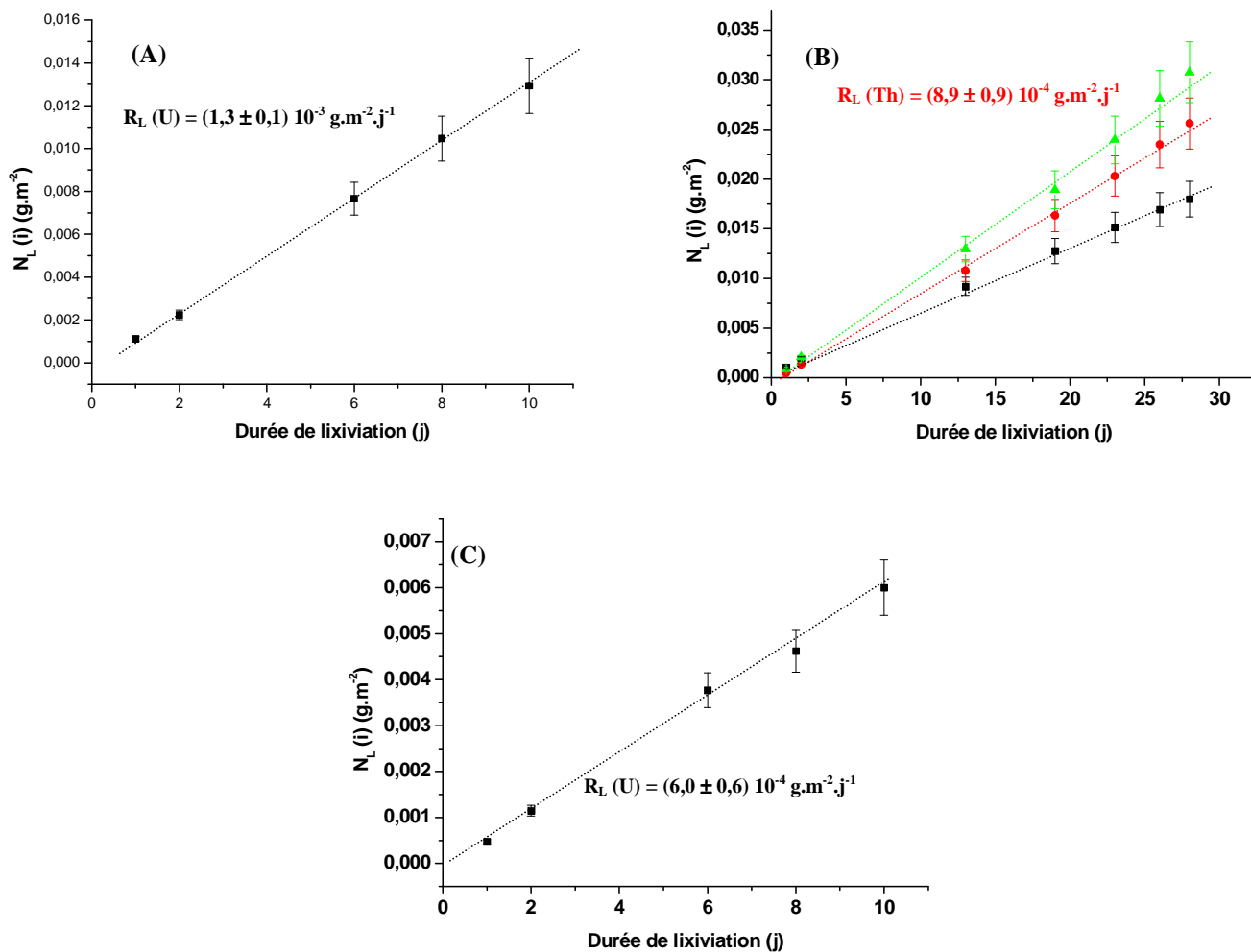


Figure A.7. Evolution de $N_L(i)$ lors de la dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,3}\text{U}_{0,2}\text{PO}_4$ à 70°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) $N_L(U)$ (■), HNO_3 10^{-3}M (B) $N_L(P)$ (■), $N_L(Th)$ (●), $N_L(Ca)$ (▲) et HNO_3 10^{-4}M (C) $N_L(U)$ (■).

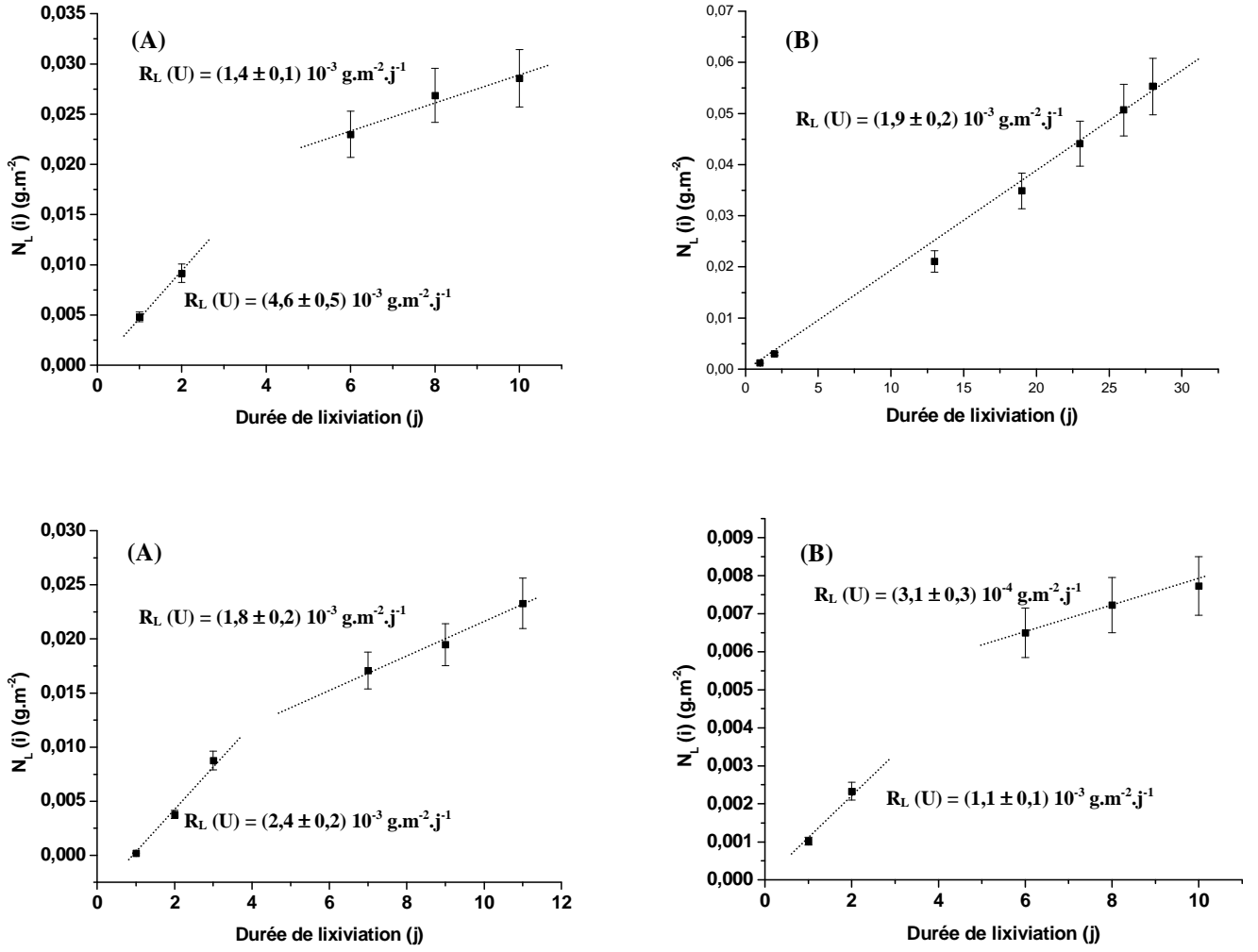


Figure A.8. Evolution de $N_L(U)$ lors de la dissolution d'échantillons de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,2}\text{U}_{0,3}\text{PO}_4$ altérés à 70°C dans HNO_3 10^{-1}M (A) et 10^{-3}M (B) et de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,1}\text{U}_{0,4}\text{PO}_4$ dans HNO_3 10^{-1}M (A) et 10^{-4}M (B).

RESUME DE LA THESE

Dans le contexte d'un stockage de déchets nucléaires en formation géologique profonde, plusieurs matrices de confinement spécifiques des actinides ont été retenues. Deux de ces matrices, les britholites et les solutions solides de monazite / brabantite ont été étudiées au cours de ce travail.

L'une des propriétés requises pour assurer leur comportement à long terme résidant dans une forte résistance à l'altération, des expériences de dissolution ont été menées sur des échantillons de monazites ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$), les brabantites ($\text{Ca}^{\text{II}}\text{An}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$: An = Th, U), les britholites ($\text{Ca}_9\text{Nd}_{0,5}\text{An}_{0,5}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$: An = Th, U).

Les expériences menées sous contrôle cinétique de la dissolution ont permis de déterminer les vitesses de dissolution normalisées pour chacun de ces solides dans plusieurs milieux et à diverses températures.

L'approche des conditions saturantes, conduisant à l'établissement d'équilibres thermodynamiques, a été menée en utilisant deux approches (qualifiées de sous- et sur-saturation). A travers ces études, les diverses phases secondaires précipitant à la surface des échantillons altérés ont été caractérisées et notamment d'une rhabdophane de formulation $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, inédite à ce jour. Cette phase, obtenue en système clos pour des pourcentages massiques en thorium inférieurs à 11%, apparaît métastable. En effet, une prolongation des tests de lixiviation s'accompagne de sa transformation en PHPTH, d'une part et en $\text{NdPO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ d'autre part.

Toutes ces phases néoformées sont associées à des produits de solubilité très faibles et peuvent rapidement jouer un rôle protecteur par rapport au matériau initial dans le cadre d'un stockage à long terme, en ralentissant le passage des radionucléides au sein de la solution.

ABSTRACT

In the field of the radwaste storage in underground repository, several matrices were considered as promising ceramics for the specific immobilization of actinides. Two of them, britholites and monazite / brabantite solid solution, have been considered during this work.

In order to examine the dissolution mechanisms occurring at the solid liquid interface, several leaching experiments have been conducted on ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$), brabantite ($\text{Ca}^{\text{II}}\text{An}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$: An = Th, U) and britholites ($\text{Ca}_9\text{Nd}_{0.5}\text{An}_{0.5}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{SiO}_4)_{1.5}\text{F}_2$: An = Th, U).

Some steady experiments, performed in undersaturation conditions for various pH and temperature conditions allowed to evaluate the long term behaviour of such matrices through their chemical durability.

On the contrary, the thermodynamic equilibria were examined through the leaching experiments performed near the saturation conditions. By the way, various secondary phases, precipitated onto the surface of altered samples have been identified and characterized.

Among them, the (Nd, Ca, Th) – rhabdophane, novally prepared in over- saturation experiments for a thorium weight loading lower than 11% appeared to be metastable. Indeed, it turns into TPHPH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and Nd – rhabdophane ($\text{NdPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) when increasing leaching time.